T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michèle ROBAGLIA

ETUDE DES DEMIXTIONS DES SOLUTIONS ORGANIQUES LORS DE L'EXTRACTION DES MONOACIDES PAR LES TRIALCOYLAMINES TERTIAIRES DILUEES DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES PEU POLAIRES

Soutenue le 20 octobre 1973, devant la Commission d'Examen

MM.	LAFFITTE	Président
	SOUCHAY	Examinateurs
	KIKINDAI	

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michèle ROBAGLIA

ETUDE DES DEMIXTIONS DES SOLUTIONS ORGANIQUES LORS DE L'EXTRACTION DES MONOACIDES PAR LES TRIALCOYLAMINES TERTIAIRES DILUEES DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES PEU POLAIRES

Soutenue le 20 octobre 1973, devant la Commission d'Examen

MM.	LAFFITTE	Président
	SOUCHAY	Examinateurs
	KIKINDAI	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Le travail exposé dans ce mémoire a été effectué dans les laboratoires du Département de Génie Radioactif, Service d'Hydrométallurgie et de Chimie des Transuraniens, du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, et dans les laboratoires de chimie nucléaire appliquée de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures. S'il a pu être réalisé, c'est grâce à une bourse du Commissariat à l'Energie Atomique. Qu'il soit ici remercié.

Je tiens à remercier Messieurs REGNAUT, SAUTERON et FAUGERAS de l'aide matérielle qu'ils ont bien voulu m'accorder en m'accueillant dans leur département. Monsieur CHESNÉ m'a fourni l'environnement nécessaire et a toujours prêté le plus vif intérêt et le plus grand soutien à la réalisation de ce travail. Je voudrais qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je remercie Monsieur le Professeur LAFFITTE, qui m'a fait l'honneur de présider la commission d'examen, et Monsieur le Professeur SOUCHAY qui a bien voulu examiner mon travail.

Monsieur le Professeur KIKINDAI m'a guidée au cours de cette étude, avec le souci constant de respecter les orientations choisies. Il a su me redonner confiance aux moments difficiles et éveiller en moi le goût de la recherche. Je désire qu'il trouve ici, l'expression de ma très profonde, très sincère et très respectueuse gratitude.

Je désire aussi remercier Monsieur GOURISSE avec lequel j'ai pu avoir des discussions fructueuses, Messieurs ROCHEDEREUX et PERROT qui m'ont conseillée pour l'appareillage requis par le système anhydre, ainsi que tous mes camarades de laboratoire et plus particulièrement Messieurs JOUAN et FEILLOLAY

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552718_0028

S O M M A I R E

pages

Liste des abréviations et symboles. 1

RESUME 4

INTRODUCTION GENERALE 7

A - HISTORIQUE. 8

B - L'EXTRACTION DES ACIDES PAR LES AMINES TERTIAIRES A LONGUES CHAINES (Revue bibliographique). 10

1°- Salification de l'amine. 10

2°- L'agrégation. 12

3°- L'extraction d'acide en excès. 13

4°- L'extraction de l'eau. 13

5°- La troisième phase. 15

C - BUTS DE NOTRE ETUDE. 16

PREMIERE PARTIE :

INFLUENCE DE L'EAU CONTENUE DANS LA PHASE ORGANIQUE SUR LES DEMIXTIONS. ETUDE COMPARATIVE D'UN SYSTEME HYDRATE ET D'UN SYSTEME ANHYDRE. 17

A - INTRODUCTION. 18

1°- L'agrégation et l'eau. 18

2°- Choix des systèmes. 19

3°- Liaisons de l'eau. 19

B - LE SYSTEME LIQUIDE-LIQUIDE. 21

1°- Etude chimique. 21

1.1- Présentation du système. 21

1.2- Règle de la variance. 21

1.3- Etude de la lacune de salification. 24

1.4- Etude de la lacune d'acide en excès. 27

1.5- Conclusion. 32

2°- Etude des phases organiques par diffusion de la lumière. 32
2.1- Introduction. 32
2.2- Rappel théorique sommaire. 33
2.3- Etude des solutions d'amine non salifiées. 37
2.4- Etude des domaines où la phase organique n'est pas dédoublée. 37
2.5- Etude des phases organiques lourdes et légères. 40
2.6- Sortie de la lacune d'acide en excès parallèlement aux droites de conjugaison. 43
2.7- Conclusion. 44

3°- Absorption dans la phase lourde de la lacune d'acide en excès. 46

4°- Etude des phases organiques par ultrafiltration. 46
4.1- Choix de la méthode. 46
4.2- Etude de la lacune de salification. 49
4.3- Etude de la lacune d'acide en excès. 53

5°- Conclusion. 56

C - LE SYSTEME LIQUIDE-GAZ. 58

1°- Etude chimique. 58
1.1- Présentation du système. 58
1.2- Etude des courbes d'équilibre. 59
1.3- Conclusion. 62

2°- Etude physique d'un système anhydre par diffusion de la lumière. 63
2.1- Introduction. 63
2.2- Domaine de salification. 64
2.3- Domaine d'extraction d'acide en excès. 64
2.4- Conclusion. 65

D - PASSAGE DU SYSTEME ANHYDRE AU SYSTEME HYDRATE. 66

1°- Introduction. 66

2°- Etude de la zone d'extraction d'acide en excès. 67
2.1- Introduction de l'eau dans la phase anhydre jusqu'à l'apparition du dédoublement. 67
2.2- Remarque sur les solutions anhydres. 68
2.3- Réorganisation, réversibilité du milieu micellaire. 69
2.4- Evolution des deux phases organiques après le dédoublement. 70

3°- Etude de la zone de salification. 70

4°- Conclusion. 71

E - CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE. 73

DEUXIEME PARTIE :

EXTENSION DES RESULTATS OBTENUS A D'AUTRES SYSTEMES. INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES SUR LA DEMIXTION. 76

A - INTRODUCTION. 77

1°- Présentation de l'étude. 77

2°- L'état des sels d'amine dissous dans les diluants de faible polarité. 78

B - INFLUENCE DU DILUANT. 80

1°- Zone d'extraction d'acide en excès. 80
1.1- Les systèmes hydratés. 80
1.2- Les systèmes anhydres. 82
1.3- L'extraction d'acide en excès pendant la démixtion. 83
1.4- L'extraction de l'eau pendant la démixtion. 83

2°- Zone de salification. 84

3°- Conclusion. 85

C - INFLUENCE DE L'AMINE. 86

1°- Zone d'extraction d'acide en excès. 86
1.1- Les systèmes hydratés. 86
1.2- Les systèmes anhydres. 87
1.3- L'extraction d'acide en excès pendant la démixtion. 88
1.4- L'extraction de l'eau pendant la démixtion. 88

2°- Zone de salification. 89

3°- Conclusion. 89

D - INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ANION. 91

1°- Influence de l'anion sur la démixtion. 91
1.1- Les systèmes hydratés. 91
1.2- Les systèmes anhydres. 93
1.3- Conclusion. 94

2°- L'extraction de l'acide en excès pendant la démixtion. 94

3°- L'extraction de l'eau pendant la démixtion. 95
3.1- Zone de salification. 95
3.2- Zone d'extraction d'acide en excès. 95

4°- Conclusion. 96

E - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE. 98

1°- Influence de la température sur l'agrégation. 98

2°- Influence de la température sur la démixtion. 99

3°- Influence de la température sur l'extraction d'acide. 100
3.1- Zone de salification. 100

3.2- Zone d'extraction d'acide en excès. 101

4°- Influence de la température sur l'extraction de l'eau. 101
4.1- Zone de salification. 101
4.2- Zone d'extraction d'acide en excès. 102

5°- Conclusion. 102

F - CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE. 103

TROISIEME PARTIE :

APPROCHE DU MECANISME DE LA DEMIXTION. 105

A - INTRODUCTION. 106

B - REPRESENTATION DES DEMIXTIONS AU MOYEN DE DIAGRAMMES TERNAIRES. 107

1°- Tracé des diagrammes. 107

2°- Similitudes des diagrammes. 109
2.1- Dans le cas où $r < 1$. 109
2.2- Dans le cas où $r > 1$. 110

3°- Conclusion. 111

C - ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES. 112

1°- Introduction. 112

2°- Etude des systèmes binaires. 112
2.1- Système TnOA - cyclohexane. 112
2.2- Système TnOA HCl - cyclohexane. 113
2.3- Système TnOA - TnOA HCl. 114
2.4- Système TnOA 2HCl - cyclohexane. 114
2.5- Système TnOA HCl - TnOA 2HCl. 115

3°- Passage des systèmes binaires aux systèmes ternaires. 115
3.1- Principe de la détermination des zones de démixtions. 115
3.2- La lacune $r < 1$. 116
3.3- La lacune $r > 1$. 117

4°- Conclusion. 118

D - APPROCHE DES CAUSES DU DEDOUBLEMENT. 120

1°- Importance des forces de Van der Waals. 120

2°- L'aspect colloïdal. 122

CONCLUSION GENERALE 125

ANNEXE EXPERIMENTALE 129

1°- Extractions. 130

2°- Réactifs utilisés. 132

3° - Méthodes analytiques. 135

4° - Méthodes de mesures physiques. 137

BIBLIOGRAPHIE 140

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

TLA	Trilaurylamine ou tri-n-dodecylamine $(C_{12}H_{25})_3$ N
TnOA	Tri-n-octylamine $(C_8H_{17})_3$ N
TnHpA	Tri-n-Heptylamine $(C_7H_{15})_3$ N
TnHxA	Tri-n-Hexylamine $(C_6H_{13})_3$ N
TnBA	Tri-n-Butylamine $(C_4H_9)_3$ N
TiOA	Tri-iso-octylamine $(C_8H_{17})_3$ N
R_3N	Amine tertiaire.
X^-	Espèce anionique.
$(\ )_{org.}$	Espèce en phase organique.
$(\ )_{aq.}$	Espèce en phase aqueuse.
$[\ ]$	Concentration d'une espèce.
$[R_3N]_{libre}$	Concentration en amine non salifiée en Ml^{-1}
$[R_3N]_{tot}$	Concentration totale en amine en Ml^{-1}
A_X	Activité de l'espèce X.

$$r = \left(\frac{[HX]_{tot}}{[TnOA]_{tot}}\right)_{org.}$$

K_{app} Constante apparente de formation = $\frac{[R_3NHX]_{org.}}{[R_3N]_{org.} A_{HX}}$

n_o Indice de réfraction du solvant.

λ Longueur d'onde de la lumière dans le vide.

n Indice de réfraction d'une solution.

C Concentration en g/ml.

N_o Nombre d'Avogadro.

$H = \frac{32\,\Pi^3}{3} \frac{n_o^2}{N_o \lambda_o^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2$

τ Turbidité d'une solution = $\frac{16\,\Pi}{3}\ I_{90}\ R_B$

I_{90} Intensité de la lumière diffusée par rapport à l'intensité diffusée par le benzène étalon.

R_B Constante de Rayleigh par rapport au benzène étalon = $16,3.10^{-6}$ cm^{-1} pour λ_o = 546 mμ

M Masse molaire du soluté en grammes/mole.

B Deuxième coefficient du Viriel

I_θ, I_{45}, I_{135} Intensité diffusée à θ°, 45°, 135°, par rapport à l'intensité diffusée par le benzène étalon.

$\rho_v = \left(\frac{I_{Ho} - I_{Ho\ diluant}}{I_{Ve} - I_{Ve\ diluant}}\right)_{90°}$, facteur de dépolarisation.

I_{Ho} Composante horizontale de la lumière diffusée.

I_{Ve} Composante verticale de la lumière diffusée.

f Facteur de Cabanne = $\frac{6 + 6\rho_v}{6 - 7\rho_v}$

$\frac{HC}{\tau} f = \frac{1}{M} + 2BC$ à 90°

A	Absorbance.
η hydro	Viscosité hydrodynamique.
η ultra	Viscosité déduite des mesures d'ultrafiltration.
ρ	Densité.
μ	Moment dipolaire.
α	Polarisabilité.
$V = \frac{M}{d}$	Volume molaire.
δ	Paramètre de solubilité.
ε	Constante diélectrique.
t°	Température.
T	Température absolue.
t	Temps.

R E S U M E

Lorsque nous avons commencé ce travail, il existait une bibliographie très importante sur les solutions de sels d'amines tertiaires dans les diluants peu polaires et sur l'état d'agrégation de tels systèmes. L'extraction de l'acide par l'amine libre était bien connue ; Par contre nous disposions de très peu d'informations sur le phénomène de troisième phase et, à fortiori, sur le rôle joué par l'eau coextraite dans cette troisième phase.

Nous avons donc, dans une première partie, étudié systématiquement le système tri-n-octylamine - cyclohexane - acide chlorhydrique - eau, à 30°C. Nous avons d'abord montré qu'il existe deux lacunes de solubilité de la phase organique, la première pour des teneurs en acide inférieures à la teneur en amine, la seconde, pour des teneurs en acide supérieures à la teneur en amine. Après avoir dosé tous les constituants du système, sur tout le domaine d'extraction, pour avoir une bonne connaissance des phases en équilibre, nous avons entrepris une étude physique des solutions organiques. Les résultats de diffusion de la lumière, confirmés par des mesures d'ultrafiltration, nous ont permis de constater l'état micellaire des phases lourdes de démixtion, et l'état non agrégé des phases légères. Nous avons remarqué que ni l'amine libre, ni le diluant ne participent à l'association. De plus, les solutions qui se trouvent au voisinage des lacunes révèlent une agrégation croissante des sels d'amine.

L'étude systématique, à 30°C, du système anhydre, tri-n-octylamine - cyclohexane - chlorure d'hydrogène - azote, montre la disparition de la lacune d'acide en excès et une forte réduction de la lacune de

salification, sans que les phénomènes micellaires disparaissent. Les molécules de sel d'amine constituées d'une partie hydrophile et d'une partie lipophile regroupent leur partie hydrophile polaire et tournent leur chaînes hydrocarbonées vers le diluant.

Nous avons ensuite suivi l'hydratation d'une solution anhydre et nous avons pu lier la taille et la forme des agrégats à la présence de l'eau. Celle-ci, incluse dans les noyaux des micelles les alourdit et les rend plus polaires. Aussi les micelles grossissent-elles en devenant plus sphériques. Si leur taille est trop importante pour qu'elles se maintiennent en solution, elles se séparent du milieu d'équilibre. Ces micelles sont à tout moment réversibles et sensibles à la température.

Les deux phases en équilibre, continuent d'évoluer après l'apparition de la démixtion, quand la charge en eau augmente. Elles deviennent identiques à celles obtenues par extraction liquide-liquide quand la saturation en eau est atteinte.

Pour étendre ces résultats, nous avons étudié d'autres systèmes, dans une deuxième partie, en modifiant la longueur des chaînes de l'amine, la nature du diluant ou de l'anion, et la température. Nous avons toujours mené ces études à la fois sur les milieux hydratés et sur les milieux anhydres. Nous avons pu ainsi retrouver les principaux résultats relatifs à l'agrégation, et lier définitivement la présence d'une démixtion à une agrégation croissante au sein des solutions. Réciproquement, la connaissance de l'ampleur des démixtions dans un système, permet de prévoir l'état d'agrégation en différents points d'un système voisin, où la démixtion ne se produit pas par suite d'une modification apportée à un paramètre. Au cours de cette étude le rôle de l'eau s'est révélé universel et important. Partout, sa présence accentue les démixtions.

Nous avons pu, dans le même temps, comparer les extractions d'acide en excès et les coextractions d'eau en fonction des divers paramètres énoncés plus haut.

Ainsi la démixtion est retardée :

- par une augmentation de la polarité du diluant, et pour les alcanes par un raccourcissement de la longueur de la chaîne,
- par une augmentation de la longueur des chaînes de l'amine tertiaire,
- par une diminution de la taille de l'anion de l'acide extrait,
- par une augmentation de température,
- par la diminution de la quantité d'eau contenue dans la phase organique.

L'extraction de l'acide en excès est diminuée :

- par l'augmentation de la polarité du diluant, et pour les alcanes par la diminution de la longueur de la chaîne de l'alcane,
- par l'augmentation de la longueur des chaînes de l'amine tertiaire (phénomène peu marqué),
- par l'augmentation de la taille de l'anion.

L'extraction de l'eau, dans ces domaines d'acide en excès, suit le même schéma quoiqu'elle soit spécifique de l'anion considéré.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons tenté, en utilisant des diagrammes ternaires pour représenter les démixtions, de comprendre leur origine. Ceci nous a mené à étudier sommairement les solutions binaires. Nous avons alors pu confirmer l'immiscibilité de l'amine avec son sel et du diluant avec les sels d'amine, et relier ces immiscibilités binaires aux démixtions ternaires. Un bref aperçu des valeurs des moments dipolaires, polarisabilité, etc ... des différents constituants du système nous a montré l'intérêt qu'il y aurait à entreprendre une étude thermodynamique.

I N T R O D U C T I O N G E N E R A L E

A - HISTORIQUE.

Il y a près de cinquante ans, Girard et Fourneau / 1 / découvrirent le grand pouvoir extractif du chlorure de tétrahexadecylammonium vis à vis des halogènures de bismuth. Mais leur découverte passa inaperçue.

Smith et Page / 2 / utilisèrent ensuite des amines de haut poids moléculaire, diluées en raison de leur grande viscosité, en vue de séparer les acides forts des acides faibles par passage d'une phase aqueuse dans une phase organique. Dans leur publication, les facteurs caractéristiques de l'extraction apparaissent déjà : structure et classe des amines, effets du diluant et de l'acide, existence d'une troisième phase, possibilité d'extraire des métaux.

Plus tard, les sels d'amines tertiaires à longues chaînes trouvèrent leur domaine d'application dans le traitement des combustibles irradiés. Ils sont en effet plus sélectifs pour les matières fissiles ou fertiles et pour la récupération du plutonium et des éléments transuraniens que les sels d'amines primaires ou secondaires. Ils présentent une bonne solubilité dans les diluants organiques, ils sont peu solubles dans l'eau, leur masse volumique est faible ce qui améliore la décantation, leur résistance aux radiations est bonne et les produits de dégradation ne perturbent pas l'extraction.

Les diluants utilisés, en plus d'un bon pouvoir solvatant pour le sel d'amine (souvent solide à température ambiante), doivent posséder

certaines qualités : faible viscosité, température d'ébullition et d'inflammation assez haute, non toxicité, prix peu élevé, etc ... Les alcanes à longues chaînes ont été choisis. Mais, dans le processus d'extraction le diluant n'est pas inerte et les alcanes présentent deux inconvénients majeurs : la cristallisation des nitrates de trialkylamine se produit à des températures relativement élevées dans ces diluants et ils permettent, dans certaines conditions, le dédoublement de la phase organique / 3 - 4/. Ces phénomènes peuvent être évités par l'emploi d'une température de fonctionnement suffisante, et par l'utilisation d'additifs ou le contrôle de conditions limites (comme la charge en plutonium) au delà desquelles la démixtion peut se produire.

B - L'EXTRACTION DES ACIDES PAR LES AMINES TERTIAIRES A LONGUES CHAINES.

(Revue bibliographique)

Les études réalisées sur l'extraction des acides par les amines sont très nombreuses, et nous allons dégager les principaux résultats bibliographiques.

1°- Salification de l'amine.

1.1- Diamond / 5 / fait remarquer que l'expression la plus simple qui puisse être écrite pour traduire la réaction ayant lieu entre une amine dissoute dans un diluant organique et une solution aqueuse d'acide est :

$$(R_3N)_{org.} + H_3O^+_{aq.} \rightleftharpoons (R_3NH^+)_{org.} + H_2O_{aq.}$$

c'est une réaction acide-base, trop simple pour exprimer tous les phénomènes qui ont lieu lors de l'extraction, mais qui met en évidence la principale force qui régit l'extraction : l'amine R_3N, lie le proton plus fortement que l'eau. C'est la plus forte des trois bases de Lewis en présence, amine, eau, anion.

Dans le classement des divers mécanismes d'extraction, les amines se situent entre les agents d'extraction qui échangent simplement leur anion, et ceux, de type ester qui forment des composés de coordination en phase organique dans le cas des faibles acidités de la phase aqueuse, et des composés de type "onium" ou "hydronium" dans le cas de fortes acidités de la phase aqueuse.

1.2- Pourtant, les extractions des divers monoacides, dans les mêmes conditions, sont différentes. Il apparaît donc que la nature de l'anion a son importance. On peut complèter la réaction précédente, et écrire pour une solution diluée dans laquelle le sel se présente sous forme de paires d'ions :

$$(R_3N)_{org.} + H_3O^+_{aq.} + X^-_{aq.} \rightleftharpoons (R_3NH^+X^-)_{org.} + H_2O_{aq.}$$

Si l'activité de l'acide en phase aqueuse décroît, le sel d'ammonium substitué est progressivement hydrolysé. Si cette activité augmente, l'amine peut extraire de l'acide en excès, c'est-à-dire au delà de la quantité stoechiométrique.

La paire d'ions, $R_3NH^+X^-$, n'est pas purement électrostatique. Il existe une liaison hydrogène entre le cation ammonium et l'anion /6, 7, 8/. Plus l'anion est petit et basique, plus cette liaison est forte / 9-10/, mais on constate qu'un anion est d'autant plus extrait qu'il est plus gros. Ce comportement apparamment contradictoire peut s'expliquer par le fait que ce sont les interactions de la phase aqueuse avec les ions qui prédominent sur celles de la phase organique.

En effet, l'eau est le meilleur des agents solvatants en présence et les ions quittent donc la phase aqueuse dans l'ordre inverse de leur hydratation croissante /5/ ; le plus petit et le plus basique nécessitant la plus forte solvatation est le moins bien extrait, mais forme, une fois passé en phase organique, la plus forte liaison hydrogène.

1.3- Pour un diluant et un acide donnés, la constante apparente de formation du sel d'ammonium:

$$(K_{app} = \frac{(R_3NHX)_{org.}}{(R_3N)_{org} A_{HX}})$$

décroît quand la longueur des groupes alkyls de l'amine croît, ou quand les ramifications augmentent /11/. Cela peut être attribué à la fois à la

basicité des amines qui influence directement la stabilité de l'ion ammonium R_3NH^+, et à des facteurs stériques qui permettent une meilleure accessibilité du doublet libre de l'azote.

1.4- L'influence du diluant est un des facteurs essentiels de l'extraction. En effet, plus sa constante diélectrique est élevée, meilleure est l'extraction. Une énergie libre positive s'oppose au transfert des ions d'un milieu de grande constante diélectrique (l'eau) vers un milieu de faible constante diélectrique (la phase organique) /5-12-13/. L'extraction sera donc améliorée si l'écart entre ces deux valeurs est plus faible. Outre cet effet électrostatique, il existe des interactions chimiques ; par exemple les diluants basiques favorisent l'extraction des anions gros, faiblement basiques (I^-, SCN^-, ClO_4^-), peu liés par liaison hydrogène, et nécessitant une plus grande participation du diluant à la solvatation /12-13/. Les alcanes inertes et de faible constante diélectrique sont de moins bons diluants que les composés aromatiques.

1.5- Il semble que l'agrégation du sel, favorise l'extraction des acides /14/.

2°- L'agrégation.

C'est un des problèmes les plus étudiés et les plus controversés de ceux que pose l'extraction des acides par les amines tertiaires.

2.1- Lors des extractions, il apparaît très tôt une déviation vis à vis de la loi d'action des masses, due à la formation de paires d'ions. Ces paires d'ions peuvent s'associer en quadrupoles ou même en agrégats plus importants dans les diluants non polaires et de faible constante diélectrique, si la concentration en sel d'ammonium est assez forte.

2.2- Le diluant intervient dans l'agrégation, dans la mesure où

il est capable de stabiliser les paires d'ions en les solvatant. L'agrégation est d'autant plus tardive que la valeur de la constante diélectrique du diluant est plus grande /5-12-14-15-16-17-/.

2.3- Si l'anion de l'acide peut former une liaison hydrogène forte avec le cation ammonium, ils forment rapidement une paire d'ions. Mais ils se stabilisent alors l'un-l'autre et l'agrégation est d'autant plus tardive /5-12-14-18/.

2.4- Enfin l'association diminue lorsque la longueur des chaînes des amines croît /14-19-20/ ou lorsque la température s'élève /14-16-20/.

3° - L'extraction de l'acide en excès.

3.1- De nombreux acides peuvent être extraits dans des proportions supérieures à celles nécessaires à la salification de l'amine. La molécule d'acide, polaire, se lie par liaison hydrogène à l'anion du sel.

3.2- Cette extraction est d'autant plus importante et précoce que le diluant possède une plus faible constante diélectrique /11-15/, l'acide en excès venant aider à la solvatation.

3.3- Pour la même raison, ce sont les anions qui nécessitent la plus forte solvatation qui correspondent aux plus fortes quantités d'acide en excès. Nous avons donc inversion de l'ordre des diluants et de l'ordre des acides.

3.4- L'agrégation semble favoriser le passage de l'acide en excès en phase organique /16/.

4°- L'extraction de l'eau.

4.1- Quoique non hydratées elles-mêmes les amines extraient une quantité d'eau appréciable avec la plupart des anions /12-13-16-17-21-22-23-24/ ; et la présence d'eau accroît d'ordinaire la solubilité du sel dans le diluant /5-22/. Cette eau semble liée à la fois au cation et à l'anion /12/.

4.2- L'extraction d'eau, pendant la salification, augmente si le rayon de l'anion décroît /11-12-15-21-25/.

4.3- Elle croît si la longueur de la chaîne de l'amine décroît/24/, et le rapport du nombre de moles d'eau au nombre de moles d'amine est constant quand la concentration en sel d'ammonium varie /26/.

4.4- Elle est plus importante pour les systèmes dans lesquels le diluant a une faible constante diélectrique, que pour ceux où la valeur de cette constante est forte /11-12-15-16-17-22-27-28-29/, alors que la solubilité de l'eau dans les diluants purs varie en sens inverse /11-16-22-28/.

4.5- Il est remarquable que le comportement de l'acide en excès soit qualitativement semblable à celui de l'eau. Les anions les plus petits et les plus basiques, les diluants de plus faible pouvoir de solvatation sont les plus favorables aux extractions de ces deux espèces.

En effet l'hydratation des sels d'amine est équivalente, en nature, à la solvatation par des solvants échangeurs de protons, la force de la base R_3N étant assez grande pour que l'eau intervienne comme un acide lié à l'anion du sel, tout comme la molécule d'acide en excès /5-14/. Mais les divers paramètres, anion, diluant, amine, influent plus sur l'extraction d'eau que sur l'extraction d'acide en excès /21/.

Les spectres infrarouges confirment aussi cette similitude. Les protons des deux molécules s'échangent très rapidement. De plus ils apparaissent comme un seul signal de résonnance dans les spectres RMN/9-10/.

Par contre le proton du groupe amine-H^+ ne s'échange pratiquement pas avec ceux de l'eau et de l'acide en excès.

5°- La troisième phase.

Le dédoublement de la phase organique, lors de l'extraction souvent appelé "apparition d'une troisième phase" est un phénomène extrêmement peu étudié.

Tous les auteurs constatent l'existence d'une phase organique lourde contenant le sel d'amine, l'eau et très peu de diluant /19-30-31-32-33/, et d'une phase légère ne contenant pratiquement que du diluant.

J.F. Blain /19/ a montré que la règle de la variance s'applique au système des trois phases en équilibre. A température et pression données, la composition de la phase aqueuse étant imposée, le système n'admet qu'un seul point d'équilibre.

L'agrégation précède la troisième phase /19/. Les effets du diluant, de l'anion et de l'amine, très brièvement étudiés, semblent les mêmes sur l'agrégation et sur la troisième phase.

C - BUTS DE NOTRE ETUDE.

Devant cet ensemble de résultats nous avons décidé d'étudier plus complètement le phénomène de troisième phase.

Dans une première partie, nous explorerons d'abord systématiquement un système d'extraction, ce qui n'a jamais été fait, afin de déterminer l'étendue de la démixtion, sa composition, son état physico-chimique. Dans cette étude les relations entre agrégation et troisième phase seront précisées.

Nous dégageons l'influence d'un paramètre jamais étudié, l'eau, et par comparaison entre un système anhydre et un système hydraté, nous tenterons de comprendre son importance vis à vis des phénomènes d'agrégation et de troisième phase.

Dans une seconde partie, nous étendrons ces notions à un grand nombre de systèmes , et nous étudierons simultanément l'influence d'autres paramètres (nature du diluant, de l'amine, de l'anion) sur la démixtion, l'extraction d'eau et l'extraction d'acide en excès.

Enfin dans une troisième partie, nous relierons la formation d'une troisième phase à l'étude des systèmes ternaires et nous tenterons une approche du mécanisme et des causes de la démixtion.

PREMIERE PARTIE

INFLUENCE DE L'EAU CONTENUE DANS LA PHASE ORGANIQUE SUR LES DEMIXTIONS.

ETUDE COMPARATIVE D'UN SYSTEME HYDRATE ET D'UN SYSTEME ANHYDRE.

A - INTRODUCTION.

Lors de l'extraction liquide-liquide d'un acide par une amine tertiaire à longues chaînes, diluée dans un composé organique peu polaire, il y a une coextraction d'eau non négligeable. Il n'existe pas de relation stoechiométrique pour l'extraction de l'eau /5-14-21-27/, et il semble que l'on ne puisse expliquer ce phénomène ni par une dissolution simple, ni par une réaction chimique /21/.

1°- L'agrégation et l'eau.

Si les résultats relatifs aux divers paramètres, nature du diluant, de l'anion, de l'amine sont cohérents (et nous les avons déjà brièvement exposés), par contre, l'influence de l'eau sur l'agrégation n'est pas nette et les publications desdivers auteurs divergent sur ce point.

Plus l'agrégation est forte, en général aux fortes concentrations en sel, plus le rapport $\frac{H_2O}{R_3N}$ croît /11-12-15-16-26/. Dans certains cas, les agrégats sont plus gros en présence d'eau (29 : sulfate de TnOA, 39 : $TLAHClO_4$), parfois l'eau réduit l'association (29 : bisulfate de TnOA, 16 : $TLAHNO_3$). Parfois aussi l'agrégation reste inchangée, qu'il y ait présence ou absence d'eau /5-12-13-15-40-41 : TnOAHCl ou divers sels de TLA dans les diluants aromatiques), ce qui a amené Diamond (5-12-13-15) a parler d'eau entièrement liée dans les hydrates aux faibles concentrations en acide.

Il n'existe aucun résultat concernant l'influence de l'eau sur la

troisième phase. Nous avons donc entrepris une étude comparative de deux systèmes d'extraction (un système liquide-liquide : amine - diluant - acide eau, un système liquide - gaz : amine - diluant - acide gazeux anhydre - azote), dans le but d'éclairer le rôle de l'eau dans le phénomène de troisième phase.

2°- Choix des systèmes.

Nous avons recherché un système présentant des teneurs en eau élevées pour que les phénomènes y soient plus nets, tel que l'acide anhydre et gazeux soit facile à obtenir, et pour lequel la démixtion ne soit ni trop précoce, ni trop tardive. Les résultats bibliographiques et quelques essais, nous ont fait choisir la tri-n-octylamine (TnOA) diluée dans le cyclohexane et l'acide chlorhydrique.

3°- Liaisons de l'eau.

Mais avant d'étudier ces systèmes précisons les connaissances actuelles sur les liaisons de l'eau en phase organique. En effet, la fréquence de vibration infrarouge de l'eau dans les solutions de sel d'ammonium est différente de celle enregistrée dans les diluants purs /10/.

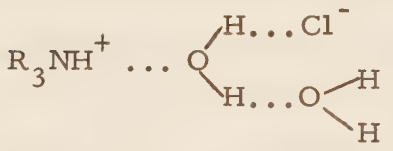
L'eau semble liée au cation ammonium /5/ : elle n'a que très peu d'influence sur les propriétés osmotiques des solutions /5-12-13-15/, ce qui conduirait à des nombres d'agrégation très importants si l'on considérait toute l'eau comme libre. Pourtant, Frolov /14/ pense que ce résultat ne permet en aucun cas de considérer toute l'eau comme liée. L'inactivité osmotique de l'eau serait plutôt le résultat de la superposition de deux phénomènes : nombres d'association différents pour le sel et pour son hydrate et présence à la fois d'eau libre et d'eau liée. Des expériences de déshydratation et des spectres infrarouges confirment cette hypothèse /9-14-22-42/. Les spectres montrent aux très faibles acidités la présence d'eau dissoute /9/, mais lorsque l'acidité augmente la quantité d'eau présente en

phase organique croît et il apparaît une autre bande d'absorption à plus basse fréquence, caractéristique d'eau liée /5-9-42-43/. Enfin, si l'on extrait de l'acide chlorhydrique aqueux par de la TLA pure, la bande de fréquence de l'eau libre disparaît /42/. La présence d'eau libre serait donc conditionnée par le diluant.

D'autre part, les spectres infrarouges des sels d'ammonium hydratés indiquent, pour les diluants de faible constante diélectrique, la formation d'une liaison H dont l'énergie croît selon $I^- < Br^- < Cl^- < HSO_4^-$ (ordre identique à celui de l'hydratation des sels) /9-14). Ce sens de variation qui correspond au besoin de solvatation de l'anion est une preuve indirecte de la solvatation des anions. Des mesures plus poussées /44/ confirment la liaison de l'eau à l'anion.

Ainsi, la molécule d'eau liée peut se comporter comme un pont entre le cation et l'anion, ou bien être liée à l'anion uniquement. La molécule d'eau libre, plus labile serait dissoute dans la solution et sa présence conditionnée par celle du diluant.

Nikolaev /45/ propose les schémas suivants :



pour l'eau liée à la molécule R_3NHCl ; Et $Cl^-...H-O-H$ pour les molécules d'eau non associées (... représente une liaison hydrogène).

Et Kertes /46/ pense qu'en présence d'eau, surtout quand les solutions aqueuses d'extraction sont très peu acides, la liaison hydrogène du sel d'amine n'est plus $N^+-H...X^-$ mais $N^+-H...O^-$.

B - LE SYSTEME LIQUIDE-LIQUIDE.

1°- Etude Chimique.

1.1- Présentation du système.

Nous avons effectué à 30°C et pour toute la gamme des concentrations, l'extraction liquide-liquide de l'acide chlorhydrique aqueux par la tri-n-octylamine diluée dans le cyclohexane. Nous étudions le système lorsque les phases sont en équilibre et toutes les valeurs des concentrations dont nous parlerons seront toujours les concentrations à l'équilibre. Nous remarquons tout d'abord qu'il existe deux domaines dans lesquels la phase organique se dédouble. Dans le premier l'amine n'est pas entièrement salifiée et l'acidité de la phase aqueuse est faible ; dans le second, l'extraction d'acide en excès a déjà débuté et l'acidité de la phase aqueuse est élevée. Si nous appelons r le rapport de la concentration totale en acide à la concentration totale en amine dans la phase organique, nous pouvons distinguer facilement ces deux zones : Pour $r<1$ nous parlerons de la lacune de salification, pour $r>1$ de la lacune d'acide en excès. Le tableau I donne les limites approximatives de ces deux lacunes :

1.2- Règle de la variance.

Pour vérifier l'unicité de ces démixtions dans la phase organique en équilibre avec une phase aqueuse imposée, quelles que soient les conditions initiales du système d'extraction, nous avons appliqué la règle de la variance aux trois phases en équilibre. Il faut pourtant bien remarquer que la phase organique est une phase colloïdale et qu'il apparaît dans ce cas des difficultés quand il s'agit de déterminer le nombre des constituants et

TABLEAU I

Zones d'existence des démixtions, à 30°C, dans le système

$T_nOA - C_6H_{12} - HCl - H_2O$.

	Lacune de salification	Lacune d'acide en excès
$[T_nOA]_{org.}$	$0,41\ M.1^{-1} \leqslant T_nOA \leqslant 2,27\ M.1^{-1}$ (T_nOA pure)	$0,03\ M.1^{-1} \leqslant T_nOA \leqslant 0,88\ M.1^{-1}$
$r = \frac{[HCl]_{org.}}{[T_nOA]_{org.}}$	$0,01 \leqslant r \leqslant 0,89$	$1,06 \leqslant r \leqslant 1,98$
$[H^+]_{aq.}$ en équilibre	$0,003\ N \leqslant HCl_{aq.} \leqslant 0,02\ N$	$3,5\ N \leqslant HCl_{aq.} \leqslant 10,3\ N$

de différencier les phases : doit-on considérer la solution initiale claire comme une seule phase ou comme un système de deux phases ? D'autre part l'application de la règle usuelle des phases ne tient pas compte de l'extraordinairement grand développement de la surface limite interne, car cette règle est établie en supposant l'énergie de surface limite négligeable.

Cependant J.F. Blain /19/ a vérifié sur quelques systèmes d'extraction la validité apparente de cette loi lorsque les trois phases sont en présence. Ainsi, pour un système comme celui que nous utilisons, nous avons la réaction d'extraction suivante (applicable pour $r < 1$ et $r > 1$) :

$$(T_nOA)_{org.} + (1+n)HCl_{aq.} + m\,H_2O_{aq} \rightleftharpoons TnOAH^+Cl^-,nHCl,mH_2O_{org.}$$

Il y a, dans le système, 5 composés et une réaction, soit 4 constituants indépendants. Lorsque les trois phases sont en présence, la variance du système est égale à 3 ($V=C+2-\Phi$).

Ainsi, à température, pression et concentration de l'acide en phase aqueuse à l'équilibre fixées, la variance est nulle, le système n'admet qu'un seul point d'équilibre.

Nous avons confirmé cette approche de J.F. Blain, en vérifiant que les courbes de démixtion sont identiques quelles que soient les conditions initiales de concentration : Nous retrouvons, pour la même température, la même pression, et la même acidité aqueuse à l'équilibre, les mêmes concentrations en acide, en amine et en eau dans les phases organiques lourdes et légères (fig. 6, 7 et 8) ; les variations de volumes des deux phases permettent cet ajustement des concentrations.

Nous avons contrôlé l'influence de la température : A une concentration en amine donnée, le dédoublement de la phase organique se produit pour une charge en acide dépendant de la température (fig. 1).

Nous pouvons noter qu'une variation de la concentration en acide de la phase aqueuse ou une variation d'un autre paramètre du système, induit une variation des concentrations. Le système est réversible, et entièrement défini lorsque l'on a fixé trois des paramètres correspondant à ses trois degrés de liberté.

1.3- Etude de la lacune de salification.

1.3.1- Préliminaires.

Avant d'étudier l'extraction, lors de la salification, nous devons mesurer les solubilités relatives des constituants du système. Nous pouvons tout d'abord remarquer que l'acidité de la phase aqueuse ne dépasse pas dans ce cas 2.10^{-2} N, l'activité de l'eau y est donc égale à 1. Nous n'avons à envisager que les solubilités de l'amine et du cyclohexane dans l'eau et réciproquement.

- Le cyclohexane, la trioctylamine et leurs mélanges sont pratiquement insolubles dans l'eau /47/. On peut atteindre $TnOA_{aq}$ = 10 milligrammes par litre /48/.

- La solubilité de l'eau dans la TLA pure est inférieure à une centaine de parts par million /42/.

- La seule solubilité dont nous aurons à tenir compte, est donc celle de l'eau dans le cyclohexane. Les diluants organiques utilisés pour les extractions liquide-liquide, sont en général très peu hydratés (de 10^{-2} à 10^{-3} mole par litre) /12-13-23-27-42/, et l'eau s'y trouve à la fois liée au diluant et dans l'état d'une microémulsion /49/. Dans le cas du cyclohexane, la bibliographie donne des solubilités de l'eau de 50 mg/l /50/, de 55 à 60 mg/l /51/, de 0,0037 $\pm$ 0,0002 M/l à 30°C /52/, de 0,0040 M/l à 25°C /22/. Nous avons trouvé, par notre méthode de dosage 0,0045 M/l à 30°C après saturation du cyclohexane.
- D'autre part une solution organique d'amine 0,3 M/l dans le cyclohexane, agitée une heure avec de l'eau pure atteint un titre en eau de 0,015 M/l. De même les teneurs en eau d'un mélange TnOA-benzène augmentent très légèrement avec la teneur en amine /44/.

- Nous retrancherons donc des teneurs en eau mesurées pour les phases

organiques acides, la quantité d'eau extraite par le cyclohexane ou le mélange TnOA libre - cyclohexane, chaque fois que ces teneurs ne seront pas négligeables devant celles des phases organiques acidifiées.

1.3.2- Courbes d'extraction.

Nous avons tracé les courbes, donnant les concentrations en amine libre (fig.2), en sel d'amine (fig.3) et en eau (fig.3) dans les phases lourdes et légères, en fonction de l'acidité de la phase aqueuse.

La constante apparente de formation du sel est définie par

$$K_{app} = \frac{(T_nOAHCl)_{org.}}{(T_nOA)_{org., libre} A_{HX}}$$

Lorsque la moitié de l'amine est convertie en sel $[T'_nOAHCl] = [T_nOA]_{org.}$ Si l'acide est entièrement dissocié en phase aqueuse $A_{HX} = A_{H^+} . A_{X^-}$, et $\log K_{app} = 2\ pH$.

Pour des concentrations en amine de 0,1 $M.l^{-1}$ à 0,2 $M.l^{-1}$, $\log K_{app}$ varie de 3,03 à 3,35 et K_{app} est de l'ordre de 10^3.

La phase aqueuse présente des concentrations variant de 0,003 à 0,02 N. La phase légère, pratiquement exempte de sel (moins de 0,1 M/l) et d'eau (moins de 0,1 M/l), contient l'amine (de 0,3 à 2 M/l). La phase lourde contient le sel simple et peu d'amine (80 à 90 % de sel pour 20 à 10% d'amine libre). Le diluant se répartit entre les deux phases. On retrouve l'eau dans la phase lourde, sans doute liée au sel.

Dans le cas de l'extraction de HCl par T_nOA pure, la phase aqueuse est de l'eau presque pure ($HCl_{aq} = 3.10^{-3}$ N) et le rapport r de l'acide à l'amine prend les valeurs 0,01 en phase légère et 0,88 en phase lourde. La majeure partie de l'eau se retrouve en phase lourde.

La figure 4 donne le rapport de la concentration en eau à la

concentration en sel d'amine dans les deux phases. Il est probable que l'amine libre reste anhydre, comme dans le cas du contact amine - H_2O en l'absence d'acide, et ce rapport donnerait alors la valeur du nombre d'hydratation du sel d'amine. Dans la phase légère il est constant et voisin de 1. On aurait affaire, dans cette phase, au chlorhydrate d'amine, sel, monohydraté, souvent rencontré pour les systèmes d'extraction sans démixtion et non agrégés /9-12-15-21-22-23-43-44-54-55-56/.

Dans la phase lourde, au contraire, le nombre d'hydratation du sel varie de 1,5 à 2. Nous montrerons ultérieurement qu'une telle phase est agrégée et cette augmentation du nombre d'hydratation par rapport au monohydrate se rapproche des observations identiques faites sur certains systèmes agrégés où la teneur en eau croît avec l'agrégation /12-15-16-26-57-58/.

1.3.3.- Conclusions.

Nous avons donc pu déduire de ces courbes d'extraction les principaux points suivants :

- Dans la lacune de salification, la formation d'une troisième phase est due à l'insolubilité partielle du sel d'amine dans l'amine, très apparente lors de l'extraction par T_nOA pure /45-48/. La présence du cyclohexane restreint l'ampleur de la démixtion. Un accroissement de la concentration en acide de la phase organique augmente les teneurs globales en sel et diminue les teneurs en amine, ce qui permet la disparition de la troisième phase lorsque l'on approche de la salification complète. Ce résultat vient infirmer la théorie de Kertès /30-31/ qui attribua la formation de deux phases à la solvatation sélective du sel d'amine par l'amine. En effet, s'il en était ainsi, l'amine et le sel se retrouveraient dans la même phase. Il a été montré d'autre part qu'il n'y a pas d'interaction entre une amine tertiaire et son chlorhydrate /59/.

- Bien que les amines soient plus basiques que l'eau et qu'il devrait donc y avoir, lors de l'extraction, formation d'un sel stoëchiométrique anhydre, les amines possèdent une faible nucléophilité et c'est un sel monohydraté

qui est extrait. Nous retrouvons une très petite quantité de ce sel sans doute non agrégé, dans la phase légère, accompagné de la majorité de l'amine libre.

- Dans la phase lourde les nombreuses molécules de sel, possédant une partie lipophile et une partie hydrophile, interagissent les unes sur les autres et groupent leurs parties hydrophiles mal solvatées par le diluant pour former des micelles. La présence d'eau conduit à une hydratation supplémentaire de ces noyaux micellaires. Ainsi la solubilisation de l'eau par ces solutions peut être considérée comme une hétéroassociation.

1.4- Etude de la lacune d'acide en excès.

1.4.1- Préliminaires.

Nous avons vu que la lacune d'acide en excès se situait dans une zone où les phases aqueuses sont fortement acides. Avant d'effectuer le dosage de l'eau dans les phases organiques d'extraction, il faut mesurer les solubilités de l'eau et de l'acide chlorhydrique dans le cyclohexane équilibré avec de l'acide aqueux de normalité croissante (fig. 5). Nous constatons que les teneurs en eau, toujours très faibles, décroissent au fur et à mesure que le cyclohexane dissous plus d'acide. Les deux molécules HCl et H_2O ne semblent pas être solubilisées sous forme d'hydrate, l'acide ayant tendance à remplacer l'eau aux fortes acidités aqueuses. La quantité d'eau contenue dans le diluant semble proportionnelle à l'activité de l'eau (fig. 5).

Nous retrancherons ces quantités d'eau et d'acides solubilisées dans le diluant, de celles mesurées pour les phases organiques d'extraction, quand cette correction sera nécessaire.

1.4.2- Courbes d'extraction.

L'extraction de l'acide par l'amine se fait en deux étapes bien distinctes. Il y a d'abord une salification rapide de l'amine avec une constante d'équilibre élevée et des phases aqueuses très peu acides. L'extraction de l'acide en excès débute au contact de phases aqueuses de très forte acidité une fois toute l'amine salifiée /23-27-53-54-60/. La constante

apparente d'équilibre pour la formation du sel double peut être définie par :

$$K_{app} = \frac{(T_nOA2HCl)_{org.}}{(T_nOAHCl)_{org.}.A_{HCl}}$$

Lorsque la moitié du sel simple est convertie en sel double, $K_{app} = \frac{1}{A_{HCl}}$. Or pour $r = 1,5$ $[HCl] = 7$ N (fig. 10) et $K_{app} \simeq 0,03$ (d'après les valeurs des coefficients d'activités de Robinson et Stokes /62/).

Pourtant, si le sel simple est bien défini et se forme seul, aux fortes acidités, il semble que l'on ait formation simultanée de T_nOA 2HCl /61/ et peut être $(T_nOA\ HCl)_2HCl$ et $(T_nOAHCl)_3\ (HCl)_2$ /60/. Nous pouvons simplement noter qu'il y a un rapport de l'ordre de 1000 entre les ordres de grandeur des deux constantes de salification et d'extraction d'acide en excès.

Les concentrations en acide (fig. 6) en amine (fig. 7) en eau (fig. 8) et en cyclohexane (fig. 9), pendant la démixtion, montrent l'existence d'une lacune de solubilité, apparaissant quand l'acidité aqueuse est de 3,5 N, et se refermant (comme c'est toujours le cas lorsque la troisième phase se produit dans un système où l'acide est HCl /19-31/ lorsque la phase aqueuse atteint 10,3 N.

La phase légère est constituée de diluant pratiquement pur, le rapport du nombre de molécules de cyclohexane au nombre de molécules d'amine atteignant 350 dans cette phase. La phase lourde contient la majeure partie de l'amine, de l'acide et de l'eau, et il y a au minimum 6 molécules de diluant pour une molécule d'amine. Le cyclohexane occupe donc un peu plus de la moitié du volume de la phase lourde.

Les rapports de la concentration en acide à la concentration en amine dans les phases lourde et légère sont très voisins (fig. 10) ; le sel simple et les sels multiples doivent donc jouer les rôles quasiment identiques dans la démixtion, et comme l'a envisagé Kertes /31/, il doit y avoir une hétéroassociation des mono et des dichlorures. Pourtant c'est l'espèce

prédominante devant l'autre qui se trouve majoritaire dans la phase légère. Pour le rapport r = 2, la lacune se referme ; il a été prouvé que l'ion HCl_2^- existait à ce moment-là en phase organique /5-6-17-27-42-61/, comme il existe dans les chlorures fondus des métaux alcalins et dans l'eau aux très fortes acidités.

On peut noter qu'au cours de la charge en acide le volume de la phase légère diminue progressivement et celui de la phase lourde augmente

Pour cette lacune, il apparaît donc que la démixtion provient de la très faible solubilité du mélange sel simple - sel double dans le cyclohexane. Dans la phase unique avant le dédoublement les molécules de diluant, proches des paires d'ions fortement associées, sont influencés par leur champ électrique, et possèdent de ce fait une constante diélectrique plus forte que la masse du diluant. Elles suivent les agrégats lors du dédoublement. La ressolubilisation des deux phases l'une dans l'autre coïncide avec la disparition du sel simple, et la présence de l'ion HCl_2^-. Mais il reste à expliquer comment ces deux évènements peuvent influer sur la démixtion.

1.4.3- La coextraction d'eau.

La coextraction d'eau est importante (fig. 8), la Tri_noctylamine, le cyclohexane et l'acide chlorhydrique étant parmi les constituants les plus favorables à cette coextraction. La majeure partie de l'eau suit les sels en phase lourde, la phase légère est presque anhydre.

Dans les systèmes sans démixtion, et relativement peu agrégés, la teneur en eau de la phase organique reste constante ou même décroît légèrement lorsque l'on commence à extraire l'acide chlorhydrique en excès. En général on admet que la seconde molécule d'acide passe en phase organique sans qu'il y ait coextraction d'eau /11-23-42/, que la décroissance de l'activité de l'eau en phase aqueuse explique la chute légère de la teneur en eau de la phase organique /11-42/, et qu'il y a un remplacement partiel

de l'eau par de l'acide en excès aux fortes concentrations aqueuses /11-42-43/. Lorsque l'on atteint un rapport r de l'ordre de 2, aux très fortes acidités aqueuses, la teneur en eau décroît fortement, l'acide en excès remplace alors l'eau libre et l'eau liée /42/.

Nous retrouvons une extraction d'eau de ce type, hors du domaine de démixtion, quoique aux faibles taux d'acide en excès, les paliers que nous observons à différentes concentrations en amine, soient légèrement ascendants (fig. 8). Nous pouvons relier ce fait à l'agrégation croissante de la phase organique avant la démixtion, un excès d'eau se solubilisant dans les noyaux des micelles /26/.

Après la démixtion, la teneur en eau de la phase unique est très faible. La présence de l'anion HCl_2^- anhydre l'explique aisément. Les molécules d'acide et d'eau sont toutes deux des molécules capables de former des liaisons hydrogène. Aux fortes acidités l'anion Cl^- du sel d'amine est solvaté par HCl /7-61/ qui est très peu retenu en phase aqueuse, alors que l'eau y est fortement attirée par le besoin d'hydratation des ions H^+ et Cl^-.

Par contre dans la zone de démixtion, les rapports du nombre de molécules d'eau au nombre de molécules d'amine (fig. 11) dans chacune des deux phases ne permettent pas de retrouver le comportement de l'eau noté par la bibliographie. En effet, dans la phase lourde qui contient l'espèce hydratée, le passage d'une seconde molécule d'acide est accompagnée du passage d'une certaine quantité d'eau. Puis la décroissance de l'activité de l'eau en phase aqueuse et le remplacement de l'eau par l'acide en excès amorcent la chute brutale des teneurs en eau. La phase légère ne présente pas le même comportement, et suit plutôt l'évolution notée par la bibliographie pour les systèmes non dédoublés. Sans doute, les phénomènes micellaires qui ont lieu dans la phase lourde (comme nous le verrons ultérieurement) perturbent -ils l'évolution habituelle des teneurs en eau.

Nous avons cependant tracé les rapports $\frac{H_2O + HCl\ excès}{T_nOA}$ dans les phases organiques afin de tenter de dégager la notion de

"remplacement" de l'eau par l'acide en excès (fig. 12). Si ce rapport reste approximativement constant en dehors de la lacune, ce qui correspond au comportement des systèmes peu agrégés /43/, par contre, dans la zone de démixtion, il ne révèle qu'un écrasement des courbes, pas assez net pour parler de remplacement.

Nous avons enfin tenté d'éliminer la variation d'activité de l'eau en phase aqueuse. Si l'on admet que, pour toutes les espèces, la solubilité globale de l'eau en phase organique est proportionnelle à l'activité de l'eau en phase aqueuse on peut tracer les droites de proportionnalité et déterminer la quantité d'eau qui serait extraite si l'activité de l'eau restait constante et égale à 1. Un tel calcul, basé sur les activités de l'eau en présence de HCl, données par R.A. Robinston et R.H. Stokes /62/, conduit à la courbe 13 sur laquelle on peut noter un déplacement du maximum de la teneur en eau et une augmentation de cette teneur après la fermeture de la lacune.

Pourtant ce calcul est sans doute erroné, la proportionnalité envisagée comme hypothèse de base n'étant pas respectée lorsque l'on passe de la valeur 1 à la valeur 0,1 pour l'activité de l'eau en phase aqueuse /44-63/.

1.4.4.- Conclusions.

En résumé la lacune d'acide en excès semble due surtout à l'insolubilité du mélange sel simple - sel double dans le cyclohexane.

L'apparition aux très fortes acidités aqueuses de l'ion HCl_2^- anhydre et petit, modifie sensiblement le système et conduit à la fermeture de la lacune. L'effet de cet anion sur l'agrégation et la démixtion doit être très proche de celui de Cl^- hydraté par H_2O.

Le comportement de l'eau est soumis à de très nombreuses influences : milieu micellaire, diminution de l'activité de l'eau en phase aqueuse, disparition du chlorhydrate, d'amine, apparition de l'ion HCl_2^- ...

et nous n'avons pu que noter les variations des teneurs en eau.

1.5- Conclusion : Autre représentation du système.

Dans ce système liquide-liquide, la phase aqueuse est une phase simple : c'est un mélange eau-acide. La phase organique, par contre est une phase micellaire qui présente deux zones de démixtion très différentes.

Nous pouvons représenter les phases organiques de dédoublement sur une seule figure (fig. 14), en portant la concentration en acide en fonction de la concentration en amine. Cette représentation permet de s'affranchir des différences entre les valeurs des constantes apparentes des réactions d'extraction (dont le rapport est de l'ordre de 1000). Il est à noter que les divers auteurs ayant étudié les phénomènes de troisième phase n'ont pu constater l'existence simultanée des deux lacunes pour un même système. Ils ne s'attachent en effet qu'à un seul domaine de concentration en acide aqueux (en général de 1 à 8 $M.l^{-1}$ environ).

Notre étude a permis de dégager ce phénomène important, et la représentation de la figure 14 permet une bonne connaissance de la phase organique : la lacune de salification se trouve dans la zone $r < 1$ où l'acidité de la phase aqueuse est faible, la lacune d'acide en excès dans la zone $r > 1$ où cette acidité est très forte. Les droites de conjugaison, tracées en traits fins, font ressortir les insolubilités : celle du sel d'amine avec l'amine $r < 1$, celle du mélange des sels avec le cyclohexane pour $r > 1$.

2° - Etude des phases organiques par diffusion de la lumière.

2.1- Introduction.

L'étude chimique du système T_nOA - cyclohexane - HCl -

H_2O, nous a permis de définir les zones d'existence des démixtions, et de cerner leurs particularités. Mais elle ne nous donne aucune indication sur l'état des phases organiques avant et pendant les démixtions.

Les résultats disponibles dans la bibliographie nous indiquent que les sels d'amine se présentent en solution sous la forme de paires d'ions $R_3NH^+...X^-$ de fort moment dipolaire. A ces paires d'ions sont liées l'eau et l'acide en excès. Dans les diluants de faible polarité, les paires peuvent se grouper et former des quadrupoles ou des agrégats plus gros. De nombreuses études ont été réalisées par différentes méthodes physiques sur l'agrégation des sels d'amine /18-21-41-55-56-64-65-66-67) J.F. Blain /19/ a complété ces études en montrant que la phase organique était agrégée, au voisinage de la lacune d'acide en excès pour des valeurs de la concentration en amine de l'ordre de 0,2 $M.l^{-1}$ et que cette agrégation devenait plus importante quand l'on s'approchait de la lacune.

Nous avons entrepris d'étudier l'état des phases organiques pendant les démixtions et à leur voisinage par diffusion de la lumière. Cette technique a déjà été employée plusieurs fois pour les sels d'amine /19-64-65-66/ et les résultats obtenus ont été confirmés par d'autres méthodes /19-65-66/. Nous confirmerons nos propres résultats par une méthode peu utilisée : l'ultrafiltration.

2.2.- Rappel théorique sommaire.

2.2.1- Théorie./68 à 74/

Lorsque l'on envoie un faisceau de lumière monochromatique, de longueur d'onde λ , sur une solution échantillon, les particules en suspension diffusent la lumière dans toutes les directions. On appelle I_θ, lumière diffusée à θ, la lumière diffusée dans la direction faisant unangle θ avec le rayon incident.

On se trouvera dans les conditions de la diffusion de Rayleigh-Debye /68-69-70/ lorsque les particules sont :

- petites (leur diamètre doit être inférieur à $\frac{\lambda}{20}$),
- isotropes (c'est-à-dire sphériques, et telles que la polarisabilité soit la même dans toutes les directions),
- de composition chimique indépendante de leur taille (sous peine de perturber les valeurs des indices de réfraction),
- suffisamment éloignées les unes des autres (la distance entre deux particules doit être supérieure à trois rayons pour éviter la diffusion multiple),
- et lorsqu'elles n'absorbent pas la lumière.

On peut alors écrire l'équation de Rayleigh pour des solutions idéales :

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{M} + 2\,BC$$

où $$H = \frac{32\pi^3}{3} \frac{n_o^2}{N_o \lambda_o^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2$$

avec n_o = indice de réfraction du solvant à la longueur d'onde λ_o.

N_o = nombre d'Avogadro,

λ_o = longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide (546 mμ dans nos expériences),

n = indice de réfraction de la solution à la longueur d'onde λ_o.

C = concentration des particules dans la solution en g/ml.

Si la variation des indices de réfraction est linéaire en fonction de la concentration, on peut écrire :

$$H = \frac{32\pi^3}{3} \frac{n_o^2}{N_o \lambda_o^4} \left(\frac{n-n_o}{C}\right)^2$$

τ = turbidité de la solution = $\frac{16\pi}{3}\ I_{90}\ R_B$

I_{90} = intensité de la lumière diffusée par rapport au benzène étalon, c'est-à-dire rapport de l'illumination mesurée pour la solution,

à l'illumination mesurée pour un échantillon de benzène étalon, quand l'intensité de la lumière incidente est la même.

R_B = constante de Rayleigh relative au benzène -étalon = $16,3.10^{-6}$ cm^{-1} pour λ_o = 546 mμ.

M = masse molaire du soluté en grammes par mole.

B = deuxième coefficient du viriel qui tient compte, en première approximation des déviations de l'idéalité.

En diffusion de Rayleigh, l'intensité de la lumière diffusée est répartie symétriquement par rapport au plan perpendiculaire au rayon incident ($\frac{I_{45}}{I_{135}}$=1). La lumière diffusée à 90° est entièrement polarisée dans un plan vertical. Le facteur de dépolarisation ρ_v, rapport de l'intensité diffusée à 90° en lumière polarisée horizontalement, à l'intensité diffusée à 90° en lumière polarisée verticalement est donc nul si les particules sont isotropes.

A l'usage, cette théorie s'est révélée plus souple que les hypothèses ne le prévoyaient :

- en admettant 2 % d'erreur sur la masse molaire, on peut mesurer des tailles de particules allant jusqu'à $\frac{\lambda}{7}$ /72-75/,
- quand les particules ne sont pas isotropes, mais restent petites, les solutions montrent une dépolarisation ($\rho_v \neq 0$). Il faut alors corriger la relation précédente par le facteur de Cabanne f /68-70/. Pour l'angle de 90° , on obtient :

$$\frac{HC}{\tau} \quad \frac{6 + 6\rho_v}{6 - 7\rho_v} = \frac{1}{M} + 2BC$$

Lorsque les particules sont électriquement isotropes, la mesure de leur isotropie, par l'intermédiaire de ρ_v, permet de contrôler leur isotropie géométrique, donc leur forme (une particule géométriquement isotrope est sphérique).

Lorsque les particules absorbent la lumière, il est possible

d'apporter des corrections aux valeurs des intensités mesurées.

2.2.2- Application aux solutions d'amine et de sels d'amine.

Pour nos mesures, nous avons vérifié que nous sommes dans les cas d'application de la théorie de Rayleigh. En effet, une molécule d'amine mesure environ 11 à 13 Å de diamètre /16/. La lumière que nous utilisons a une longueur d'onde de 546 mμ, ce qui permettrait de mesurer des agrégats de plus de 10 000 molécules sans atteindre des diamètres supérieurs à $\frac{\lambda}{20}$.

Les agrégats que nous étudions sont des micelles, constituées de molécules identiques, leur composition chimique ne peut donc dépendre de leur taille.

Si une solution devient plus concentrée, les interférences deviennent si grandes que l'intensité diffusée décroît ; c'est une limitation qu'il nous faudra respecter.

Nous avons opéré de la manière suivante : nous avons vérifié que $\frac{I_{45}}{I_{135}} = 1$, ce qui permet de s'assurer du bon dépoussiérage des solutions. Nous avons ensuite mesuré I_{90} et ρ_v.

Il est alors possible d'obtenir des informations sur la masse molaire si l'on connaît le second coefficient du viriel. Sinon il faut tracer $\frac{HC}{\tau}$ f (ou $\frac{C}{I_{90}}$ si $\frac{\partial n}{\partial c}$ = cste) en fonction de C, et extrapoler à C = 0. Pourtant, dans certains cas où $\frac{\partial n}{\partial c}$ est une constante, et où C varie très peu, les variations de $\frac{I90}{f}$ sont représentatives des variations de la masse molaire M.

Il faut encore remarquer, que les valeurs des masses molaires données par cette méthode sont des moyennes en poids ($M_w = \frac{\Sigma C_i M_i^2}{\Sigma C_i M_i}$) qui favorisent les grosses particules, et peuvent conduire à des valeurs supérieures de 10 % à 20 % à celles que donnent d'autres méthodes relatives aux moyennes en nombre /70-75-76/. Dans ce cas d'agrégats micellaires,

ρ_v est lié à la forme des micelles. L'anisotropie ne peut provenir que d'une géométrie différente, les molécules constituant les micelles étant nombreuses et semblables /70/.

2.3- Etude de solutions d'amine non salifiée.

Nous avons mesuré l'intensité de la lumière diffusée par des solutions de TnOA dans le cyclohexane de concentration 0 à 1 M.l^{-1}. Ces solutions n'absorbent pas la lumière. L'intensité diffusée par le cyclohexane pur, très faible ($I_{90} = 0,32$), est due aux fluctuations d'indice de réfraction liées aux fluctuations de densité. Elle doit être retranchée, pour tous les calculs, des valeurs des intensités mesurées.

Pour les solutions d'amine, l'accroissement de l'indice de réfraction avec la concentration, $\frac{\partial n}{\partial c}$, est constant ($\frac{\Delta n}{\Delta c} = 3,04.10^{-2}$) ; I_{90} varie de façon quasi linéaire (de 0 à 15) ; ρ_v est nul à faible concentration, augmente brutalement pour $T_nOA = 0,16$ M.l^{-1} et reste ensuite constant et égal à 0,5. En traçant la courbe $\frac{HC}{\tau}$ f, en fonction de C (fig. 15) on peut voir qu'elle est assimilable à une droite jusque vers 0,3 g/ml (c'est-à-dire vers 0,85 M/l). Les concentrations limites pour lesquelles nous pourrons appliquer avec certitude la théorie de Rayleigh seront donc de l'ordre de 0,3 g/ml en soluté.

D'autre part, l'extrapolation de cette courbe conduit à une masse molaire de 800 g. environ, soit à un nombre d'association de 1 à 2. Compte tenu de la difficulté des mesures de diffusion de la lumière pour des masses molaires aussi faibles, on peut en conclure que l'amine libre n'est pas agrégée, comme cela a déjà été signalé /64-77/, l'anisotropie des solutions provenant de l'anisotropie de la molécule d'amine.

2.4- Etude des domaines où la phase organique n'est pas dédoublée.

2.4.1- Lacune de salification.

Nous avons effectué des mesures de diffusion de la lumière au voisinage de la lacune de salification, pour une molarité en amine constante (T_nOA = 0,6 M.l^{-1}) et une molarité en acide variable. Nous nous approchons ou nous nous éloignons de la lacune de façon sensiblement parallèle aux droites de conjugaisons (le long de la verticale coupant l'axe des abscisses à T_nOA = 0,6 M/1, sur la figure 14).

Nous avons vérifié que les variations de l'indice de réfraction en fonction des concentrations en amine libre ou en sel sont linéaires (fig. 16), nous pouvons donc admettre que $\frac{\partial n}{\partial c}$ est constant pour les solutions que nous étudions car elles sont constituées en majorité d'amine ou de sel. L'absorption de la lumière y est négligeable (inférieure à 1 %). La molarité de l'amine reste constante, et seules celles de l'acide et de l'eau varient, donc la valeur de C, exprimée en grammes par millilitre est pratiquement constante. Comme nous pouvons le vérifier, grâce à l'équation de Rayleigh, la masse molaire varie alors comme I/f.

Avant d'atteindre la démixtion, I_{90} est faible et pratiquement constant (fig. 17), ρ_v est fort (de l'ordre de 0,3) puis décroît légèrement, I/f croît donc faiblement. L'anisotropie initiale, due à l'amine libre qui n'est pas associée, a tendance à s'estomper lorsque la salification débute et la masse molaire moyenne a tendance à croître. On ne peut pas parler véritablement d'association, bien que la quantité de T_nOA HCl susceptible de s'agréger soit dix fois moins importante que la quantité d'amine libre, et qu'un tel rapport entre les concentrations rende les phénomènes d'agrégation moins visibles.

Après la lacune, I_{90} décroît fortement (fig. 17), ρ_v est constant et très faible ($\rho_v \simeq 0,03$), I/f décroît donc fortement. Nous sommes en présence d'une très forte diminution des masses molaires, qui ne peut s'expliquer que par l'existence en solution d'agrégats, de forme sphérique ($\rho_v \simeq 0$), dont la taille diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la lacune.

Pour donner des valeurs numériques des masses molaires, il faudrait que l'équation de Rayleigh soit strictement applicable. Or nos solutions ne sont pas idéales et nous ne pouvons pas effectuer plusieurs séries de mesures pour un même composé à des dilutions différentes, car la dilution modifie sensiblement l'état d'association du système. Nous avons pourtant calculé approximativement les nombres moyens d'agrégation qui se situeraient vers 2 ou 3 avant la démixtion et 15 à 20 après la démixtion.

2.4.2- Lacune d'acide en excès.

Afin de pouvoir suivre l'évolution des masses molaires lorsque l'on approche de la lacune d'acide en excès nous effectuons des mesures d'intensité diffusée pour une teneur en amine constante (0,3 M/l), et un taux d'acide variable. Nous nous déplacerons donc le long d'une droite approximativement perpendiculaire aux droites de conjugaisons (le long de la verticale coupant l'axe des abscisses à $T_n OA = 0,3$ M/l sur la figure 14).

Nous avons tracé (fig. 18) les variations de l'indice de réfraction pour les composés définis $T_n OA$, $T_n OA$ HCl 1,3 H_2O, $T_n OA$ 2 HCl 0,4 H_2O, dilués dans le cyclohexane. Nous obtenons trois droites qui montrent bien que $\frac{\partial n}{\partial c}$ = cste pour une espèce définie. Les solutions étudiées n'absorbent pas la lumière, leur concentration massique varie peu ; les variations de I/f seront, ici encore, représentatives des variations de la masse molaire.

Avant le dédoublement (r est très légèrement supérieur à 1), I_{90} croît très fortement (de 3 à 30) (fig. 19), ρ_v est faible et constant ($\rho_v \simeq 0,03$), I/f croît donc très fortement. Il y a une augmentation très nette de la taille des particules en solution qui restent sphériques. Ce résultat est en bon accord avec ceux déjà publiés /19-73/.

Cette très forte variation, qui semble se poursuivre et correspondre à une discontinuité dans les valeurs de I_{90} (I_{90} tends vers l'infini pour des solutions en équilibre stable et très proches de la démixtion) confirme

le processus de naissance de la troisième phase : les molécules de sel se groupent, forment des micelles qui grossissent jusqu'à devenir des inclusions d'une phase dans l'autre, et quand leur taille est trop importante, elles se rassemblent dans la phase lourde. D'ailleurs, Kertes /78/, en mesurant les coefficients d'activité des sels d'amine, a constaté par application de la loi d'action des masses, qu'il y a des équilibres successifs qui conduisent du monomère aux micelles, contrairement à ce qui se passe avec la majorité des colloïdes.

Après le dédoublement, c'est-à-dire au voisinage de r = 2, I_{90} décroît fortement (de 15 à 2) (fig. 19), ρ_v est grand ($\rho_v \simeq 0,3$) et croît légèrement, donc I/f décroît très fortement. La fermeture de la lacune conduit donc à une phase micellaire dans laquelle les agrégats, de plus en plus petits, sont de moins en moins sphériques. L'absence d'eau permet d'expliquer ces deux modifications (réduction de taille et perte de sphéricité), nous le verrons plus loin.

Ainsi, ces démixtions sont très semblables à des coacervations. La juxtaposition du liquide d'équilibre et du coacervat permet de comprendre les grandes variations notées dans le cas de la lacune d'acide en excès. L'approche de la lacune de salification s'est effectuée avec un fort excès d'un des constituants d'une solution micellaire (liquide d'équilibre ou coacervat). C'est pourquoi les phénomènes observés y ont été moins nets.

2.5- Etude des phases organiques lourdes et légères.

2.5.1- Lacune de salification.

Pendant la démixtion, nous ne pouvons plus considérer la concentration massique C comme constante, car nous étudions des solutions dont les titres en amine sont compris entre 0,4 et 1,1 $M.l^{-1}$ pour la phase légère et entre 0,4 et 1,5 $M.l^{-1}$ pour la phase lourde (fig. 14). Nous avons mesuré l'indice de réfraction dans ces phases (fig. 16). Nous remarquons que $\frac{\partial n}{\partial c}$ est constant, hormis la zone de transition, ce qui s'explique aisément : chaque phase est composée pour l'essentiel d'un des deux constituants, amine

ou sel d'amine et de diluant. L'absorption est inférieure à 2 %.

En portant alors de la valeur $\frac{C}{I_{90}}$ en fonction de C pour chaque solution (fig. 20), nous n'obtenons évidemment pas les droites théoriques que donneraient les dilutions successives d'une espèce déterminée ayant un nombre d'agrégation constant.

Pourtant, si l'on considère que dans la phase lourde comme dans la phase légère, il n'y a pas passage brutal d'une espèce à une autre très différente, mais une évolution continue tout au long de la charge en acide, il est possible d'examiner les tendances globales du système. Nous constatons, qu'en phase légère ρ_v est faible ($\rho_v = 0,05$) et constant, et que l'extrapolation conduit à une valeur de la masse molaire de 1000 g., ce qui correspond à un nombre d'agrégation de l'ordre de 3 (Tableau II).

TABLEAU II

Agrégation dans les phases lourdes et légères de la lacune de salification :

	$\frac{n - n_o}{C}$	$(\frac{C}{I_{90}})_{C \to o}$	1/f	masse molaire	masse molaire du monomère	nombre d'agrégation.
phase légère	$2,98.10^{-2}$	1,85	0,9	1 080	354	$\simeq$ 3
phase lourde	$4,46.10^{-2}$	0,03	0,7	23 000	410	$\simeq$ 56

$$\frac{1}{M} = \left[0,506 \left(\frac{n - n_o}{C}\right)^2 \left(\frac{C}{I_{90}}\right)_{C \to 0}\right] \frac{6 + 6\rho_v}{6 - 7\rho_v}$$

En phase lourde ρ_v varie de 0,02 à 0,4 lorsque le milieu s'enrichit en soluté. On atteint des masses molaires de l'ordre de 23.000, soit

des nombres d'agrégation voisins de 56 (fig. 20 et Tableau II). Aux fortes concentrations en sel, la courbe $\frac{C}{I_{90}}$ passe par un maximum : nous retrouvons là l'influence de la diffusion multiple.

Remarquons que la zone de transition entre la phase lourde et la phase légère, correspondant à des solutions de teneur en amine 0,4 $M.l^{-1}$ environ, est représentée sur la figure 20 par une portion de courbe quasi-verticale : la masse molaire y varie très rapidement pour des concentrations massiques presque constantes.

Ainsi, dans ce phénomène de coacervation, la phase légère très peu ou pas hydratée, est le liquide d'équilibre, et représente la solubilité maximale de T_nOA HCl, monomère, dans le mélange T_nOA - cyclohexane. La phase lourde est le coacervat, fortement agrégé, où les micelles passent, très classiquement /79-80/, d'une forme sphérique à une forme lamellaire quand la concentration en espèce micellaire augmente (phénomène suivi par les variations de ρ_v). D'ailleurs, une phase lourde séparée de la phase légère et pour laquelle la température est diminuée, présente une nouvelle démixtion, alors qu'une phase légère reste claire après le même traitement.

Ceci confirme les valeurs des masses molaires estimées lors de l'étude des phases non dédoublées. Celles qui sont proches de la salification ont, en effet, des compositions très voisines de celles du coacervat ; par contre, celles qui sont à peine salifiées ont des compositions très voisines de celles du liquide d'équilibre.

2.5.2- Lacune d'acide en excès.

Pour la lacune d'acide en excès nous étudions des solutions dont les titres en amine varient de 0 à 0,9 $M.l^{-1}$ (fig. 14). Nous avons mesuré les indices de réfraction des solutions organiques. Les courbes représentatives de ces indices (fig. 18) coupent les droites relatives aux composés définis T_nOA HCl et T_nOA 2 HCl, ce qui peut être attribué, d'une part aux variations non identiques des rapports $\frac{\text{acide}}{\text{amine}}$ et $\frac{\text{eau}}{\text{amine}}$ dans les

phases lourdes et légères, d'autre part à la formation d'espèces chimiques mixtes entre le sel double et le sel simple. On peut admettre, pour chacune de ces espèces, que $\frac{\partial n}{\partial c} = \frac{n - n_o}{c}$ puisque les variations d'indice de réfraction relatives à une espèce sont des droites. L'absorption est inférieure à 1 % en phase légère. Elle est de l'ordre de 7 à 9 % en phase lourde, et les valeurs mesurées de l'intensité diffusée y seront donc en légér défaut.

Nous avons alors calculé par point $\frac{HC}{\tau}$ f (fig. 21). Si l'on prolonge la droite moyenne (en pointillé sur la figure 21) relative à la phase légère, on note qu'elle conduit à des nombres d'agrégation de l'ordre de 3. D'autre part, la pente d'une telle droite est négative : nous avons donc affaire à un très mauvais diluant pour le soluté /81/. Ces deux résultats démontrent que le phase légère n'est pas agrégée, et est saturée en sel d'amine monomère, le cyclohexane solubilisant mal ces paires d'ions très polaires. La valeur de ρ_v, assez forte et voisine de 0,3 dans cette phase, paraît difficile à expliquer.

La phase lourde, par contre est fortement agrégée, l'extrapolation conduisant à des masses molaires de 20 000 g (soit un nombre d'agrégation de l'ordre de 50). ρ_v, égal à 0,1, pour r voisin de 1, passe par un maximum de l'ordre de 0,6 quand la lacune est la plus prononcée, puis décroît (jusqu'à 0,2) avec sa fermeture. La phase lourde est donc une phase micellaire qui réunit des agrégats d'autant plus lamellaires que leur concentration est plus grande. Le phénomène physique est le même dans le cas de la lacune d'acide en excès que dans le cas de la lacune de salification.

2.6- Sortie de la lacune d'acide en excès parallèlement aux droites de conjugaison.

Pour confirmer le principe des démixtions, selon lequel la phase lourde est un ensemble d'agrégats, nous avons mesuré la lumière diffusée par une espèce déterminée, représentée par la portion extérieure à la lacune de la droite r = 1,60 (sur la figure 14). Mais il y a deux difficultés à surmonter. Les solutions absorbent la lumière et nous avons dû corriger,

par le calcul, les valeurs de I_{90} /70/ ; et nous travaillons à des concentrations en amine élevées. Nous avons cependant pu calculer $\frac{HC}{\tau} f$ en chaque point : $\frac{\partial n}{\partial c}$ = 0,047 est constant, ρ_v passe de 0,64 à 0,50, I_{90} décroît fortement lorsque l'on s'éloigne de la lacune. Nous pouvons constater, (fig. 22) que l'extrapolation de la courbe $\frac{HC}{\tau} f$ en fonction de C couperait l'axe des abscisses. Ceci est impossible lorsqu'une telle courbe est relative à un polymère de masse molaire constante. Par contre, si l'agrégation varie avec la concentration, et si l'on ne dispose pas de points représentatifs de mesures à faible et moyenne concentration, il est facile de concevoir l'existence de telles courbes.

La diminution de taille des micelles, lorsque l'on s'éloigne de la lacune dans l'axe des droites de conjugaison, permet donc d'expliquer le résultat expérimental obtenu. Mais les conditions d'application de la diffusion de la lumière sont bien trop mauvaises dans cette zone pour attribuer à ce résultat une grande valeur.

2.7- Conclusion.

En résumé, la phase organique du système T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O présente deux lacunes qui se forment de façon similaire. L'agrégation micellaire débute lorsque l'énergie d'association des parties hydrophiles des molécules de sel est suffisante pour compenser la répulsion électrostatique entre les groupes ioniques, aussi bien que la diminution d'entropie due à la réunion des molécules en agrégats. Ces micelles sont sans doute des micelles sphériques de Hartley inversées, avec les ions chlorures et l'eau associées au centre et les chaînes hydrocarbonées à l'extérieur. Lorsque la concentration en colloïde augmente ces micelles grossissent et la phase organique finit par se dédoubler. Si l'on approche des démixtions perpendiculairement aux droites de conjugaison, il y a coexistence du coacervat et du liquide d'équilibre dans la même solution. Si l'on approche des démixtions parallèlement aux droites de conjugaison, on atteint la composition du coacervat, ou du liquide d'équilibre, par valeur supérieure ou inférieure.

Les phases légères représentent le liquide d'équilibre non agrégé, les phases lourdes, le coacervat agrégé et dans lequel les agrégats, sphériques à faible concentration en colloïde, deviennent lamellaires quand cette concentration croît.

Les tableaux suivants résument les résultats obtenus.

TABLEAU III

Valeurs du nombre moyen d'agrégation dans les phases lourdes et légères et mesure de la sphéricité des micelles (ρ_v=0 pour une micelle sphérique).

	r < 1		r > 1	
	phase légère	phase lourde	phase légère	phase lourde
nombre d'agrégation	2 à 3	$\simeq$ 55	3	$\simeq$ 50
ρ_v	0,3	0,02 à 0,4 quand [T_nOA] croît.	0,3	0,1-0,2 à 0,6 quand [T_nOA] croît.

TABLEAU III(bis)

Variation qualitative de la masse molaire des agrégats lorsque l'on approche des démixtions (M varie comme I_{90})

	Déplacement parallèle aux droites de conjugaison r<1		Déplacement perpendiculaire aux droites de conjugaison r>1	
	voisinage de la phase légère.	voisinage de la phase lourde.	ouverture de la lacune ($r \simeq 1$)	fermeture de la lacune ($r \simeq 2$)
I_{90}	constant = 0,15	croît de 8 à 15	croît de 3 à 30	croît de 2 à 15
ρ_v	0,3	0,03	0,03	0,3
nombre d'agrégation moyen.	2 à 3	15 à 20		

3° - Absorption dans la phase lourde de la lacune d'acide en excès.

Nous savons /82/ que les spectres infrarouges lointains des halogénures d'amine tertiaire ne reflètent pas la symétrie des quadrupoles ou des agrégats, et qu'on ne peut en tirer aucune information concernant la structure de ces agrégats en solution. Ces spectres, comme ceux d'infrarouges moins lointains /7-10-46/ peuvent s'interpréter en termes de liaison hydrogène entre cation et anion.

Nous avons effectué des mesures de diffusion de la lumière à 546 mμ. Pour vérifier la validité de ces mesures, nous avons dû mesurer l'absorption de la lumière à cette longueur d'onde.

Pour la phase lourde de la lacune d'acide en excès, l'absorption atteint 8 %. Cependant le pic d'absorption se situe beaucoup plus loin dans l'ultra-violet, vers 230 mμ et l'on observe seulement sa traînée dans le visible. Ce pic n'a pu être mesuré et nous avons tracé à 400 mμ l'absorbance en fonction des concentrations en sel simple et en sel double (en décomposant l'absorbance totale) (fig. 23). Le sel simple semble obéir à la loi de Beer, alors que le sel double présente une déviation nette vis à vis de cette loi. Une telle déviation, à la limite du visible et de l'ultraviolet indique la présence d'interactions moléculaires comme celles causant l'association, la dissociation, la formation de complexes ou des changements dans la solvatation /81/. Nous retrouvons ici un phénomène physique qui confirme l'agrégation de la phase lourde de démixtion.

4° - Etude des phases organiques par ultrafiltration.

4.1 - Choix et description de la méthode.

Dans le but de confirmer nos résultats, nous avons cherché à

utiliser une méthode physique, autre que la diffusion de la lumière, pour mesurer les masses molaires. Mais le milieu que nous étudions est réversible et capable de se réorganiser très rapidement (nous le montrerons ultérieurement avec plus de précision). Il faut donc que cette méthode n'apporte aucune perturbation notable de température ni de concentration. Ceci élimine les procédés de cryométrie ou d'ébulliométrie et d'ultracentrifugation. Nous voulions, d'autre part, que les résultats obtenus puissent être exploités directement, sans faire appel à des solutions très diluées ou à une extrapolation à concentration nulle, l'une comme l'autre de ces opérations conduisant à modifier le système, ou à émettre des hypothèses semblables à celles que nous voulions confirmer après les avoir utilisées en diffusion de la lumière. Nous avons donc écarté les mesures de pression osmotique, de coefficient de diffusion, de viscosité, de dialyse ; certaines de ces méthodes n'étant, de toute façon valables que pour les faibles masses molaires. Restaient les méthodes demandant un appareillage lourd telles que l'analyse aux rayons X, l'ultramicroscopie ou la microscopie électronique, et pour lesquelles le contraste entre les micelles et le milieu d'équilibre n'aurait peut être pas été suffisant. Nous les avons écartées pour ces deux raisons.

Nous avons alors été amenés à employer une méthode peu utilisée, l'ultrafiltration ; /74-80-83/, et à la compléter.

Dans son utilisation classique on sépare le milieu d'équilibre de la partie colloïdale /84-85/, plus souvent constituée de particules métalliques ou de précipités très divisés. Dans notre cas, les micelles, très labiles, peuvent se déformer et peut être passer à travers des pores plus petits que leur taille. Mais, de toute façon, nous ne voulions pas enrichir la solution d'un côté du filtre et l'appauvrir de l'autre côté, ce qui aurait amené immédiatement une réorganisation du milieu.

Nous avons donc envisagé l'opération d'ultrafiltration sous l'angle d'une viscosité microscopique et, pour chaque solution, nous avons comparé la viscosité hydrodynamique à la viscosité déduite de mesures d'ultra-

filtration. Mais d'abord qu'est-ce que la viscosité ?

La viscosité d'un liquide est la propriété qui est responsable de la résistance interne qu'offrent ses différentes parties à leurs mouvements relatifs. Une telle résistance interne, qui s'oppose au mouvement d'une couche de molécules par rapport à la suivante, est reliée étroitement aux interactions entre les diverses molécules du liquide (forces de Van der Waals, liaisons dipolaires, liaisons hydrogène...).

Ainsi, pour une solution composée d'un solvant et d'un soluté agrégé, la viscosité hydrodynamique est une mesure :

- des forces qui créent la structure globale du liquide (interactions des molécules de solvant entre elles),
- des forces d'interactions particulières entre molécules (soluté-soluté ou solvant-soluté).

Mais le diamètre des capillaires des viscosimètres (0,40 à 0,70 mm) étant très grand devant le diamètre des agrégats, seules les distorsions des filets fluides induites par les particules en solution influent sur la viscosité, et ce, d'autant plus que ces particules sont moins sphériques.

Dans les essais d'ultrafiltration nous avons mesuré le débit (en cm^3 par seconde et par cm^2 de surface de filtration) d'une solution à travers des pores de 10 mμ (soit 10^{-5} mm).

Ce débit est une mesure :

- des forces qui aient la structure globale du liquide,
- des forces d'interaction particulières entre molécules. Si les molécules de soluté ont des tailles voisines de celles des molécules de solvant, et ne font pas intervenir d'interactions particulières fortes entre elles (pas d'agrégation), le débit d'ultrafiltration est directement lié à la viscosité hydrodynamique, car il mesure les mêmes forces.

Si les agrégats ont des tailles supérieures à 3 - 4 mμ, il n'y a

pas passage du soluté (à moins d'imposer une force suffisante pour briser les liaisons entre molécules de soluté). Lorsque les tailles des agrégats sont inférieures à 3 mμ environ, la distorsion des filets fluides est très grande et les forces à combattre pour obtenir l'ultrafiltration de la solution sont très importantes (forces de solvatation, dipoles induits, etc..) On mesure en quelque sorte la viscosité de l'agrégat par rapport à son milieu.

Ainsi, pour un liquide homogène, sans interactions particulières entre molécules, mais qui peut être très structuré et présenter une grande viscosité hydrodynamique, on peut lier les débits d'ultrafiltration à la viscosité hydrodynamique. Nous avons établi une telle relation pour les mélanges eau-glycerol (fig. 24), et par l'intermédiaire de cette échelle, nous pouvons désormais associer à un débit d'ultrafiltration, une viscosité d'ultrafiltration. Si le liquide étudié présente peu ou pas d'interactions particulières entre molécules de soluté, cette viscosité d'ultrafiltration est du même ordre de grandeur que la viscosité hydrodynamique mesurée par ailleurs. Nous avons pu vérifier cette concordance pour le cyclohexane pur, la T_nOA pure, l'hexane pur et les mélanges en toutes proportions T_nOA - cyclohexane (fig. 24) qui ne sont pas agrégés.

Si le liquide contient un soluté présentant de fortes interactions particulières entre molécules, la viscosité d'ultrafiltration (obtenue par l'intermédiaire de cette échelle) sera bien plus grande que la viscosité hydrodynamique mesurée.

Nous pouvons ainsi mettre en évidence les interactions des molécules de soluté entre elles et avec le solvant, c'est-à-dire l'existence d'agrégats.

4.2. - Etude de la lacune de salification.

Nous avons mesuré les viscosités hydrodynamiques et les viscosités d'ultrafiltration de solutions obtenues par des extractions liquide-

liquide de HCl par T_nOA diluée dans le cyclohexane. Nous avons aussi noté la densité de la première fraction ultrafiltrée (environ 1 cc) et la densité moyenne du reste de la solution ultrafiltrée.

Pour s'assurer du passage à travers l'ultrafiltre de l'ensemble de la solution, nous avons vérifié qu'il ne subsistait aucun dépôt sur le filtre à la fin de l'ultrafiltration. Nous avons tracé les courbes donnant $\frac{t}{V}$ en fonction de V (fig. 25) où t est le temps mis pour ultrafiltrer le volume V. Si il n'y a pas de résidu à la filtration on doit avoir t = kV, et , après la zone d'établissement du régime de filtration les courbes doivent atteindre un palier horizontal.

Dans la lacune de salification, nous avons vu que le liquide d'équilibre est le mélange amine-diluant, et que le coacervat est le mélange sel-diluant (de densité supérieure).

4.2.1- On constate qu'avant l'apparition de la démixtion, donc pour des rapports r très faibles (solutions Sa), il n'y a aucun résidu (fig. 25), et que le rapport des deux viscosités est de l'ordre de 1 (tableau IV). Il n'y a donc pas d'interactions notables et pas de formation d'agrégats.

4.2.2- En phase légère (Sl), il n'y a pas de résidu de filtration (fig. 25). Le rapport des deux viscosités est égal à 1,5 (Tableau IV). Cette valeur pourrait, à la limite, faire penser à l'existence d'interactions très faibles entre molécules. Mais les phases légères ont tendance à former un très léger précipité de sel T_nOA HCl, dès qu'elles sont ramenées à des températures de l'ordre de 25°C. De plus la décantation entre phase lourde et phase légère n'est peut être pas complète (phénomène de mouvement Brownien). Cette phase ne contient sans doute pas d'agrégats.

4.2.3- Pendant la démixtion, en phase lourde (solution Sd) lorsque la concentration en amine n'est pas trop élevée, l'ultrafiltration

TABLEAU IV

Lacune de salification.

Comparaison des viscosités d'ultrafiltration et des viscosités hydrodynamiques.

	Solution.	$[T_nOA]$ $M.l^{-1}$	$[HCl]$ $M.l^{-1}$	$\frac{[HCl]}{[T_nOA]}$	η hydrodynamique Cp	débit moyen d'ultrafiltration à 10 mμ $cm^3.mn^{-1}.cm^{-2}$	η ultra Cp	P tête	P corps	rapport moyen $\frac{\eta ultra}{\eta hydro}$
avant démixtion	S_a	0,628	0,046	0,073	1,29	$8,02.10^{-1}$	1,00	0,77858	0,77888	< 1
pendant la démixtion phase légère	S_{l1}	0,514	0,062	0,12	1,20	$3,85.10^{-1}$	2,05	0,77738	0,77770	1,5
	S_{l2}	0,716	0,050	0,07	1,40	$4,35.10^{-1}$	1,80	0,78018	0,78060	
pendant la démixtion phase lourde	S_{d1}	0,529	0,317	0,60	2,93	$1,66.10^{-2}$	47	0,78930	0,79077	
	S_{d2}	0,711	0,569	0,80	5,21	$7,75.10^{-3}$	100	0,80062	0,80162	15 à 30
	S_{d3}	0,909	0,790	0,87	8,92	$2,68.10^{-3}$	295	0,81215	0,81296	
après la démixtion	S_{p1}	0,613	0,496	0,81	3,89	$1,07.10^{-2}$	74	0,79470	0,79580	
après la démixtion	S_{p2}	0,636	0,570	0,90	4,69	$7,40.10^{-3}$	107	0,79884	0,79911	20
	S_{p3}	0,626	0,603	0,96	4,95	$7,10.10^{-3}$	110	0,79998	0,79998	
erreurs relatives		1 %	1 %	2 %	2 %	< 10 % (S_aS_p) ≃ 20 % (S_d) ≃ 15 % (S_l)		4 à 7.10^{-5} (S_a S_p) 8.10^{-5} (S_dS_l)		

s'effectue normalement (fig. 25). Par contre, pour les grandes concentrations, il semble y avoir un résidu de filtration. La viscosité d'ultrafiltration est 15 à 30 fois supérieure à la viscosité hydrodynamique (Tableau IV); ce rapport croît quand la concentration en sel augmente, ce que l'on peut attribuer, soit à une augmentation de taille des agrégats, soit, plus probablement, à une augmentation de leur nombre, (les agrégats se présentent plus souvent devant les pores). De toute façon ils restent très volumineux.

Les mesures de densité des fractions ultrafiltrées ont permis de déceler une légère prédominance du liquide d'équilibre dans les fractions de tête ; cette séparation est plus notable pour les échantillons les moins chargés en sel, ce qui confirme, aux fortes concentrations l'existence de micelles plus nombreuses plutôt que plus grosses, puisque le passage est alors plus homogène. Si l'on suppose que la disparition du palier des courbes de filtration (fig. 25) est dû à la rétention des agrégats, on peut calculer /74-80/, pour des pores de 10 mμ des tailles d'agrégats de 3,3 à 5 mμ. soit des nombres d'agrégation de l'ordre de 40 à 120. Bien que les mesures de densité, ne montrent pas de rétention des micelles, on peut noter le bon accord de ces chiffres avec les résultats de diffusion de la lumière.

4.2.4.- Après la démixtion, c'est-à-dire pour des valeurs de r proches de un par valeur inférieure, (Solution Sp), l'ultrafiltration s'effectue correctement (fig. 25). La viscosité d'ultrafiltration est 20 fois supérieure à la viscosité hydrodynamique (Tableau IV). Dans cette phase, l'agrégation est donc forte, mais inférieure à celle que l'on peut rencontrer en phase lourde. La faible séparation entre le coacervat et le liquide d'équilibre obtenu en tête d'ultrafiltration, et décelée par les mesures de densité, ne s'effectue plus lorsque l'on s'éloigne du voisinage de la lacune. Les micelles sont sans doute plus petites loin de la lacune et plus difficiles à séparer de leur liquide d'équilibre.

4.2.5.- En définitive, tous ces résultats sont en très bon accord avec les mesures de diffusion de la lumière, et mettent en évidence

la forte agrégation dans la phase lourde, et le phénomène micellaire.

4.3- Etude de la lacune d'acide en excès.

Nous procédons de la même façon que pour la lacune de salification, la fig. 26 donnant les courbes de filtration $\frac{t}{V} = f(V)$. La phase lourde est ici aussi la phase micellaire (mélange de sel simple et de sel double),le liquide d'équilibre est le cyclohexane. Les écarts de densité entre les deux phases sont donc plus prononcés que pour la lacune de salification, (car l'amine est plus dense que le cyclohexane et le sel simple et le sel double ont des densités voisines).

4.3.1- Avant la démixtion, nous approchons de la lacune perpendiculairement aux droites de conjugaisons. L'ultrafiltration s'effectue normalement (fig. 26, solution Ea). Le rapport des deux viscosités est de l'ordre de 25 (Tableau V). On retrouve nettement la présence de gros agrégats. Dans ces solutions les écarts entre les densités des fractions de tête d'ultrafiltration et les densités du reste des solutions sont très grandes (2 à 3.10^{-3}) devant ceux que nous avons enregistrés jusqu'alors ($0,5$ à 1.10^{-3}) et gardent la même valeur quand l'on s'approche de la lacune. Le milieu semble donc moins cohérent que celui que nous avons rencontré pour la lacune de salification. Cet effet s'explique très bien par les compositinns des solutions vis à vis de la coacervation : Ces solutions se placent sur des lignes perpendiculaires aux droites de conjugaison, et font coexister le liquide d'équilibre et les agrégats, alors que dans la lacune de salification, les solutions étudiées se plaçaient dans le prolongement des droites de conjugaison.

4.3.2- Pendant la démixtion, en phase légère, le rapport des viscosités est voisin de 1 (Tableau V, fig. 26, solution El), et l'écart des densités est nul. Il n'y a pas d'agrégats.

4.3.3- En phase lourde, (Solution Ed), l'ultrafiltration permet de distinguer deux zones, celle d'ouverture de la lacune $r < 1,6$ et celle de

TABLEAU V

Lacune d'acide en excès
Comparaison entre viscosité hydrodynamique et viscosité d'ultrafiltration.

	Solution.	$[T_nOA]$ $M.l^{-1}$	$[HCl]$ $M.l^{-1}$	$\frac{[HCl]}{[T_nOA]}$	η hydro Cp	débit moyen à 10 mμ $cm^3.mn^{-1}.cm^{-2}$	η ultra Cp	ρ tête	ρ corps	rapport $\frac{\eta \text{ ultra}}{\eta \text{ hydro moyen}}$
avant démixtion	E_{a1}	0,300	0,309	1,03	1,88	$1,63.10^{-2}$	44	0,78213	0,78374	
	E_{a2}	0,300	0,318	1,06	1,88	$1,28.10^{-2}$	57	0,78167	0,78368	
	E_{a3}	0,306	0,333	1,09	1,99	$1,11.10^{-2}$	64	0,78147	0,78447	25
	E_{a4}	0,312	0,346	1,11	2,17	$1,26.10^{-2}$	58	0,78336	0,78514	
	E_{a5}	0,320	0,365	1,14	2,31	$1,50.10^{-2}$	49	0,78387	0,78546	
pendant démixtion légère	E_l	0,0252	0,0411	1,63	0,849	$7,22.10^{-1}$	1,10	0,77040	0,77037	1
pendant démixtion phase lourde	E_{d1}	0,730	0,912	1,25	10,6	$3,1.\ 10^{-3}$	230	0,8099	0,8097	
	E_{d2}	0,836	1,145	1,37	18,3	$2,3.\ 10^{-3}$	300	0,8190	0,8190	13
	E_{d3}	0,929	1,421	1,53	27,9	$2,5.\ 10^{-3}$	290	0,8265	0,8267	
	E_{d4}	0,730	1,256	1,72	12,7	$2,4.\ 10^{-2}$	30	0,8149	0,8147	2,5
après démixtion	E_p	0,314	0,628	2,00	2,64	$3,22.10^{-1}$	2,35	0,78789	0,78849	1,2
erreurs relatives		1 %	1 %	2 %	2 %	20 % E_aE_d 10 % E_l 2 % E_p		6 à 9.10^{-5} $E_aE_lE_p$ 2.10^{-4} E_d		

fermeture de la lacune pour r> 1,6.

Dans la première, le rapport des deux viscosités est de l'ordre de 13 (Tableau V), et décroît au fur et à mesure que les solutions s'enrichissent en acide en excès. Il semble y avoir un résidu de filtration (fig. 26). Il y aurait donc en solution des agrégats très gros (nombre d'agrégation de 40 à 120) et correspondant bien à ce que laissait prévoir la diffusion de la lumière. Dans la zone de fermeture de la lacune, le rapport des viscosités n'est plus que de 2,5 (Tableau V), et la filtration est facile (fig. 26). L'ultrafiltration ne permet pas de déceler nettement la présence d'agrégats contrairement à la diffusion de la lumière. L'absence d'eau diminue la taille des micelles, (nous le démontrerons plus loin), et dans cette zone il n'y a pas d'eau. Il est possible que les micelles soient nombreuses et très petites. Elles pourraient ainsi traverser les pores de l'ultrafiltre.

4.3.4- Après la fermeture de la lacune (solution Ep), pour r très voisin de 2, les deux viscosités sont quasiment égales (Tableau V) et la courbe de filtration (fig. 26) se situe dans la même zone que les courbes relatives aux phases légères. Le processus entamé à la fermeture de la lacune se poursuit donc. L'ultrafiltration ne décèle pas l'existence de micelles. Pourtant les mesures de diffusion de la lumière permettaient de conclure à la présence d'agrégats petits ou peu nombreux, et de la forme lamellaire qui disparaissaient très rapidement lorsque l'on s'éloignait de la lacune. La viscosité hydrodynamique est donc perturbée par la forme des micelles et sa valeur est plus grande que celle que l'on obtiendrait pour les mêmes agrégats sous forme sphérique /74/. Ceci ne suffit pourtant pas à expliquer la faible valeur du rapport des viscosités . Il faut penser que ces micelles sont très petites et très labiles. L'absence d'eau et la présence d'une deuxième molécule d'acide favorise sans doute la présence d'acide libre qui augmente fortement la polarité du milieu et facilite la création et la rupture des liaisons de cohésion des micelles sans dépense d'énergie importante. Les forces d'interactions entre les molécules sont donc faibles et l'ultrafiltration y est peu sensible.

4.3.5- Ainsi, ces mesures confirment l'agrégation de la phase lourde, la constitution d'une phase colloïdale au voisinage de la lacune pour r de l'ordre de 1 et l'état non associé de la phase légère. Elles apportent, d'autre part, une meilleure connaissance de la phase organique très acide. La formation du sel double déclanche tout un ensemble de phénomènes qui conduisent à la disparition de la démixtion après un bref passage par un état colloïdal très labile.

remarques :

- la viscosité hydrodynamique permet déjà, en la rapportant à la viscosité d'une solution d'amine libre, d'obtenir des informations sur l'agrégation des solutions /16/. C'est pourquoi, les rapports des viscosités d'ultrafiltration aux viscosités hydrodynamiques ne peuvent suffire à obtenir les valeurs des nombres d'agrégation.

- Dans les cas de rétention des micelles par le filtre, la taille des pores (p) permet de calculer l'ordre de grandeur des tailles des micelles (m) ; m = 0,33 p à 0,5 p /80/.

- D'autre part, les variations de densité que nous avons relevées sont très faibles et il n'y a pas de "séparation" réelle entre les divers constituants des phases. Nous avons employé ce terme pour mieux mettre en évidence une simple tendance.

5° - Conclusion.

Nous avons pu, grâce à cette étude, avoir une vue assez complète du système liquide-liquide.

Du point de vue chimique, il se sépare en deux zones. Dans la première ($r < 1$) la réaction de salification est une réaction quasi totale

(K_{app} grand) et le sel monohydraté se forme. Il existe, dans cette zone, une démixtion issue de l'insolubilité entre l'amine et son sel. Le cyclohexane se partage entre les deux phases. La phase aqueuse en équilibre est peu acide. En phase lourde, l'hydratation est un peu plus importante que ne le nécessite un sel monohydraté. Nous avons pensé à une solubilisation de l'eau dans le noyau micellaire polaire.

Dans la seconde zone $r > 1$, l'extraction d'acide en excès est un équilibre (K_{app} faible) qui s'accompagne de phénomènes plus complexes. Le sel simple, monohydraté, et le sel double anhydre sont solubles dans le cyclohexane, mais leur mélange y est insoluble. La phase aqueuse en équilibre est très acide. La grande quantité d'eau contenue dans la phase lourde semble n'être ni entièrement liée, ni simplement solubilisée.

Du point de vue physique, les deux démixtions sont précédées par une agrégation croissante des phases organiques. Les micelles de sel se groupent dans les phases lourdes, les phases légères ne sont pas agrégées. La fermeture de la lacune d'acide en excès semble liée à la présence du sel double anhydre, et les phénomènes micellaires y sont moins nets. Les solutions organiques très acides voient leur taux d'association diminuer très rapidement lorsque l'on s'éloigne de la lacune.

C - LE SYSTEME LIQUIDE-GAZ.

1° - Etude chimique.

1.1- Présentation du système.

Dans le but d'analyser le rôle joué par l'eau, dans la phase organique, nous avons entrepris l'étude d'un système d'extraction analogue à celui que nous venons d'étudier, mais anhydre. Pour ce faire, nous avons mis au point un appareillage (voir annexe expérimentale), permettant de réaliser des extractions liquide-gaz entre une phase organique (T_nOA - cyclohexane)et une phase gazeuse (mélange de chlorure d'hydrogène et d'azote).

L'exploration systématique de ce système nous a permis de constater qu'il était possible d'extraire de l'acide dans les mêmes proportions qu'en milieu hydraté. Par contre, à 30°C, il existe une seule zone où la démixtion se produit ; c'est la zone de salification, et la lacune y est beaucoup moins marquée qu'en présence d'eau (Tableau VI).

Au premier abord, l'absence d'eau modifie donc fortement le système.

TABLEAU VI

Conditions d'existence de la lacune de salification.

	Système T_nOA-cyclohexane-HCl-eau	Système T_nOA-cyclohexane-HCl-azote
$T_nOA_{org.}$	$0,41 \leq (T_nOA) \leq 2,27$ M/l (T_nOA pure)	$1,04 \leq (T_nOA) \leq 2,27$ M/l (T_nOA pure)
r	$0,01 \leq r \leq 0,89$	$0,02 \leq r \leq 0,71$

1.2- Etude des courbes d'équilibre.

1.2.1- Validité des paramètres expérimentaux.

La technique expérimentale que nous utilisons nous permet de recueillir les phases organiques en équilibre avec les phases gazeuses, et nous pouvons donc doser les teneurs en amine et en acide de ces phases.

Par contre, nous ne connaissons pas les valeurs à l'équilibre des paramètres de la phase gazeuse. Nous n'y avons accès qu'à la suite de calculs dans lesquels le chlorure d'hydrogène est traité comme un gaz parfait. Pour pouvoir tracer et comparer les courbes d'extraction à différentes concentrations en amine, il faut donc nous assurer de la validité de cette hypothèse.

Nous effectuons, pour cela, plusieurs séries d'extractions avec des phases organiques de même molarité ($T_nOA = 0,3\ M.l^{-1}$) mais de volumes différents (10, 20, 30 et 50 cm^3). Par un premier calcul, nous déterminons le volume de HCl gazeux admis dans le réacteur. Si nous portons les valeurs de $r = \frac{(HCl)_{org.}}{(TnOA)_{org.}}$ à l'équilibre en fonction du volume d'HCl gazeux admis, nous obtenons une courbe (fig. 27 par exemple) qui croît très rapidement pendant toute la durée de la salification. Nous pouvons tracer la droite correspondant au volume qu'occuperait l'acide chlorhydrique lié à l'amine s'il se trouvait sous forme gazeuse. (Nous faisons ici une approximation supplémentaire en supposant que la pression atmosphérique reste constante tout au long de nos expériences). Il est alors facile de calculer le volume résiduel d'acide dans le réacteur.

Ce volume est directement lié à la pression partielle d'HCl à l'équilibre, et doit donc être indépendant du volume de phase organique introduit. Sur la figure 28, nous pouvons vérifier la bonne concordance des résultats en regard des hypothèses émises. Nous pourrons donc utiliser le volume admis comme paramètre caractéristique des phases gazeuses, tant qu'il ne s'agira que de repérer les positions des phases organiques d'extraction (à condition que les volumes de ces phases soient identiques).

Pour des considérations thermodynamiques, il faudra employer les pressions partielles ou les volumes résiduels.

remarque :

La prise en compte des variations de pression atmosphérique (de 74,4 à 75,6 cm de Hg) d'une expérience à l'autre, ne modifie pas ce résultat.

1.2.2- Courbes d'extraction pour r > 1, loi d'action des masses.

Nous pouvons remarquer, que la salification s'effectue, comme dans le système hydraté, en utilisant pratiquement tout l'acide fourni, la phase gazeuse en équilibre est de l'azote presque pur. Il nous est difficile dans ces conditions de doser le très petit volume résiduel d'acide (en le piégeant) et à fortiori de le calculer (les volumes admis et liés étant très grands devant le volume résiduel).

C'est pourquoi, nous n'avons étudié les valeurs du rapport $(\frac{\text{acide}}{\text{amine}})_{org.}$ pour les mêmes compositions des phases gazeuses en équilibre et pour des concentrations en amine variables, que pour la zone d'acide en excès. Nous avons tracé les courbes d'équilibre relatives à des concentrations en amine de 0,1 M/l, 0,3 M/l, 0,5 M/l, et 0,7 M/l (fig. 29) . Ces courbes sont assez voisines les unes des autres, mais il semble y avoir un équilibre pour les faibles concentrations en amine, et un équilibre pour les concentrations plus fortes.

D'autre part, si l'on mesure la solubilité de HCl gazeux dans le cyclohexane pur, on peut atteindre un titre de 0,021 M/l en acide (contre 0,0065 M/l si le cyclohexane s'est chargé en acide par une extraction liquide-liquide avec de l'acide chlorhydrique 11,5 N). En tenant compte de cette solubilité, les courbes d'extraction sont modifiées et l'on obtient un réseau (en pointillé sur la figure 29). L'extraction d'acide est favorisée par les solutions les plus concentrées en amine.

Pourtant un tel calcul n'est pas pleinement justifié, la dissolution de l'acide ne s'effectuant pas dans le cyclohexane pur, mais dans le mélange plus polaire cyclohexane - sel.

Il faudrait pouvoir effectuer des mesures des coefficients d'activité des espèces en solution pour pouvoir conclure en toute sécurité que la loi d'action des masses n'est pas parfaitement suivie, comme le laisse supposer la brève étude que nous avons effecutée.

1.2.3- Loi de la variance.

Nous avons vu qu'il existait une démixtion dans le système pour $r < 1$. Afin de vérifier l'unicité de cette démixtion quelles que soient les conditions initiales du système nous avons appliqué la règle de la variance aux trois phases en équilibre.

Nous avons la réaction suivante :

$$(T_nOA)_{org} + HCl_{gaz} \rightleftharpoons (T_nOA\ HCl)_{org}.$$

Il y a cinq constituants (l'amine, l'acide, le sel d'amine, le diluant organique, et l'azote gazeux), une réaction, et trois phases en présence. La variance du système est donc égale à 3. Pour une pression, une température et une pression partielle d'acide gazeux données, le système n'admet qu'un seul point d'équilibre et les teneurs en acide et amine des deux phases organiques sont fixées.

Pour vérifier cette loi, il nous a fallu changer de système, car, nous l'avons déjà dit, la connaissance précise des volumes résiduels est quasiment impossible lorsque r est inférieur à 1. Nous avons choisi le système T_nOA - hexane - HCl - azote où il existe une lacune d'acide en excès. Comme les valeurs de r sont identiques dans les deux phases organiques, il n'est pas nécessaire de mesurer les volumes de chaque phase à l'équilibre pour pouvoir calculer le volume résiduel d'acide gazeux. Nous avons pu tracer les courbes de démixtion à 30°C, pour des teneurs initiales en

amine de 0,05 M/l, 0,1 M/l, 0,2 M/l, 0,3 M/l, 0,4 M/l, 0,5 M/l, 0,7 M/l. Nous constatons que la loi de la variance est bien suivie (fig. 30-31).

Ainsi dans le système liquide gaz, comme dans le système liquide-liquide, les courbes de démixtion sont uniques. L'accès au paramètre thermodynamique de la phase gazeuse étant difficile, nous rendrons nos résultats par rapport à un paramètre de la phase organique. Lorsque nous utiliserons le volume d'acide admis en phase gazeuse avant la mise en équilibre, comme paramètre de la phase gazeuse, nous saurons qu'il est lié au paramètre thermodynamique par l'intermédiaire de la concentration en amine et du volume de la phase organique.

1.2.4- La lacune de salification.

Pendant la salification, la lacune est très réduite par rapport à celle du système liquide-liquide. Les solutions restent homogènes jusqu'à 1 M/l en amine (fig. 32-33). La phase légère est constituée d'amine libre et de très peu de sel d'amine, la phase lourde contient 45à 70 % de sel d'anhydre et 55 à 30 % d'amine libre, le diluant se répartit entre les deux phases. La phase gazeuse en équilibre est formée essentiellement d'azote.

Les phases lourdes cristallisent dès que r est supérieur à 0,45. Les courbes que nous avons tracées sont relatives à la démixtion à 30°C jusqu'à cette valeur ; elles sont ensuite graduées en température, l'extraction ayant cependant été effectuée à 30°C.

1.3- Conclusion.

Dans le système liquide-gaz, T_nOA - cyclohexane - HCl - azote, la lacune de salification est fortement réduite et la lacune d'acide en excès disparait totalement.

La teneur en acide de la phase gazeuse étant difficile à atteindre et à comparer à la teneur en acide d'une phase aqueuse, la représentation de la phase organique seule permet une meilleure évaluation de l'influence

de l'eau. On peut voir, sur la figure 14, la diminution du domaine de démixtion. La direction des droites de conjugaison, met en valeur la permanence de l'insolubilité amine - sel d'amine, cause du dédoublement.

Il faut noter que l'eau permet d'éviter la cristallisation des phases lourdes de salification. Frolov /63/ avait déjà remarqué que les sels d'amine anhydres étaient moins solubles dans les diluants que les sels hydratés. Mais l'eau accentue les démixtions.

Il est remarquable, que dans le système liquide-liquide, la troisième phase disparaisse au moment où le système extrait de très faibles quantités d'eau, c'est-à-dire au moment où il est très voisin du système liquide-gaz.

2° - Etude physique d'un système anhydre par diffusion de la lumière.

2.1 - Introduction.

Les auteurs qui ont étudié l'agrégation des sels d'amine anhydres /14-41-65-67-86-87/ ont constaté que les phénomènes ayant lieu dans ces solutions étaient du même type que ceux qui ont lieu dans les solutions hydratées. Nous avons entrepris de complèter ces travaux en étudiant l'agrégation au voisinage du dédoublement.

Nous avons utilisé le système anhydre T_nOA - hexane - HCl - azote, de façon à conserver une lacune en présence d'acide en excès, et à ramener l'apparition de la lacune de salification dans les zones de concentrations où la théorie de Rayleigh de la diffusion de la lumière est applicable. Le diagramme d'existence des lacunes dans l'hexane (fig. 34) est qualitativement le même que dans le cyclohexane (fig. 14) bien que les deux démixtions se rejoignent à travers l'axe r = 1.

Nous avons repris les mêmes mesures que pour le système hydraté.

Ici aussi l'indice de réfraction relatif à une espèce varie linéairement avec la concentration massique, et l'absorption des solutions est négligeable. Nous travaillerons à concentration en amine constante, avec de faibles variations de la teneur en acide, nous pourrons de nouveau nous contenter de suivre les variations de I_{90} et ρ_v, représentatives des variations de masse molaire moyenne du soluté.

2.2- Le domaine de salification.

Lorsque l'on s'approche de la lacune de salification, en suivant grossièrement la direction des droites de conjugaison, à partir d'une solution d'amine libre (T_nOA = 0,4 M/l) (fig. 34), nous constatons que I_{90} croît peu (fig. 35) et que ρ_v décroît légèrement (de 0,2 à 0,1). La masse molaire croît donc très légèrement. Il semble bien que cette phase organique soit peu ou pas agrégée, comme c'était le cas de la phase hydratée correspondante, quoique la dissymétrie due à l'amine ait tendance à s'estomper.

Après la démixtion, lorsque l'on s'éloigne de la lacune de salification le long d'une droite de direction identique à la précédente, mais située cette fois à T_nOA = 0,85 M/l (fig. 34), I_{90} décroît fortement (fig. 36) pendant que ρ_v croît de 0,2 à 0,5. On assiste, dans cette zone, à la disparition très nette d'une phase micellaire. Mais la valeur du facteur de dépolarisation ne reste pas constante comme c'était le cas en phase hydratée, (où l'on avait ρ_v = 0,03 pour T_nOA = 0,6 Ml^{-1}). Les micelles sont donc beaucoup moins sphériques. Il est certain que les concentrations plus élevées en composé colloïdal rendent inévitable une réorganisation des agrégats et conduisent à des formes cylindriques ou lamellaires. Mais cet effet est bien trop marqué pour qu'on puisse l'attribuer à cette seule variation de concentration. Plus probablement l'absence d'eau joue un rôle.

2.3- Domaine d'extraction d'acide en excès.

Dans le domaine où r est supérieur à 1, il y a apparition d'acide en excès. Lorsque nous approchons de la lacune (pour T_nOA = 0,85 M^{-1}) I_{90} et ρ_v restent stationnaires (fig. 36). Nous ne nous sommes pas

suffisamment approchés de la démixtion pour déceler une augmentation d'intensité diffusée.

Lorsque nous nous éloignons de la lacune (pour $[T_nOA] = 0,43$ M/l) perpendiculairement aux droites de conjugaison, I_{90} décroît rapidement (fig. 35), ρ_v (très fort , de l'ordre de 0,6) varie peu. Nous sommes en présence d'une phase micellaire dans laquelle le nombre d'agrégation des particules diminue. La valeur importante du facteur de dépolarisation indique que ces agrégats ne sont pas sphériques, tout comme dans le système hydraté (pour lequel ρ_v était de l'ordre de 0,3).

2.4- Conclusion.

Les démixtions présentées par le système anhydre T_nOA - hexane - HCl - azote, sont , elles aussi, précédées d'une agrégation croissante des phases organiques. Les phases lourdes et légères n'ont pas été étudiées, mais l'approche des lacunes perpendiculairement ou parallèlement aux droites de conjugaison permet de penser que les phases légères ne sont pas associées et forment le liquide d'équilibre, les phases lourdes agrégées, formant les coacervats.

L'absence d'eau rend les phénomènes d'agrégation plus tardifs et semble détruire la sphéricité des micelles. On peut expliquer cette influence de l'eau : Les molécules de sel groupent leurs parties polaires et tournent leurs chaînes hydrocarbonées vers le diluant. L'eau, qui se dissout dans ce noyau central, le grossit et l'alourdit d'une part, et le rend beaucoup plus polaire d'autre part, liant plus fermement les molécules de sel. La présence d'eau nuit donc considérablement à l'homogénéité du milieu et, en accentuant les incompatibilités, accroît les domaines de démixtion.

Mais l'étude d'un système anhydre n'est pas suffisante pour établir avec certitude ces résultats. Nous allons les vérifier en suivant l'évolution micellaire d'une phase organique anhydre dans laquelle l'on introduit de l'eau.

D - PASSAGE DU SYSTEME ANHYDRE AU SYSTEME HYDRATE.

1° - Introduction.

Nous avons pu montrer, sur le système hydraté, que les solutions organiques sont des solutions colloïdales, et que la démixtion est le résultat d'une augmentation constante des tailles des micelles. Nous avons vu que les solutions anhydres sont semblables aux solutions hydratées, mais que l'absence d'eau réduit considérablement les lacunes.

Tous les autres paramètres étant fixés, pour une solution donnée, nous avons fait varier la teneur en eau de la valeur zéro à la saturation. C'est-à-dire que nous avons hydraté des solutions d'extraction liquide-gaz, en faisant passer en leur sein un bulle à bulle d'azote chargé d'eau sous forme vapeur. En effet la mise au contact direct de la solution organique avec l'eau liquide ne permet pas d'hydrater la solution organique /17-42/, et qui plus est, conduit à la réextraction partielle de l'acide. Pourtant, même en utilisant des courants gazeux chargés d'eau (à 30°C) l'hydratation est très lente. On peut verser ce fait au crédit de la théorie de la solubilisation de l'eau dans le noyau des micelles. En effet, si l'eau doit atteindre le centre des micelles, seule région polaire et hydrophile des solutions agrégées, il lui faut traverser les barrages successifs de la couche de solvatation des agrégats, et des chaînes hydrophobes des molécules de sels, périphérie de ces agrégats. On conçoit alors la faible affinité de l'eau pour ces solutions.

Nous avons d'autre part préparé des solutions organiques de

même teneur en acide et en amine par extraction liquide-liquide d'une part, et par extraction liquide-gaz d'autre part ; et nous les avons mélangées dans des proportions variables.

Par ces deux méthodes, nous avons pu obtenir des solutions identiques quant à leur composition chimique. Nous avons vérifié qu'elles étaient aussi identiques physiquement (par diffusion de la lumière) . L'eau est donc un paramètre du système et celui-ci évolue en fonction de la teneur en eau.

Nous avons ainsi pu disposer de séries de solutions de même charge en acide et en amine et de charge en eau différente.

Nous avons d'abord étudié la zone d'extraction d'acide en excès, les solutions anhydres n'y étant pas dédoublées et ne présentant aucune cristallisation.

2° Etude de la zone d'extraction d'acide en excès.

2.1- Introduction de l'eau dans la phase anhydre jusqu'à l'apparition du dédoublement.

Nous avons suivi par diffusion de la lumière le comportement des micelles dans des phases organiques 0,3 M/l en amine et contenant de l'acide en excès, lorsque la teneur en eau varie. Rappelons que dans de telles solutions, les sels simples et doubles participent aux micelles, le cyclohexane n'y est pas associé.

Nous avons vérifié que les solutions diffusent la lumière symétriquement et que l'absorption y est inférieure à 2 %. Nous sommes dans le cas de particules petites et isotropes pour lesquelles la théorie de Rayleigh est applicable /68-69-70/. Pour une espèce donnée $\frac{\partial n}{\partial c}$ est constant, et la concentration massique en solution varie très peu lorsque l'on fait

varier uniquement la teneur en eau. Par conséquent, les variations de I_{90}/f sont représentatives des variations des masses molaires des espèces en solution. Nous constatons, pour chaque valeur de r, une augmentation continue de I_{90} avec la teneur en eau (fig. 37) donc une augmentation de l'agrégation. Lorsque la démixtion ne se produit pas, on retrouve, pour une solution saturée d'eau, la valeur de I_{90} de la solution correspondante obtenue par extraction liquide-liquide. Lorsque la démixtion a lieu, les courbes de I_{90} (par exemple celle relative à r = 1,35) amorcent une croissance exponentielle. D'autre part, les valeurs de P_v décroissent continuellement, pour toutes ces solutions, quand on passe de l'état anhydre à l'état hydraté (fig. 38). Les micelles deviennent plus sphériques.

La taille des agrégats augmente lorsque la teneur en eau des solutions augmente . Voici confirmée une des hypothèses que nous avions émise pour expliquer les différences entre le système anhydre et le système hydraté.

En effet, toute molécule qui possède simultanément une partie hydrophile et une partie lipophile a tendance à former des micelles colloïdales /74/. L'eau, dans la solution organique est liée à l'anion acide. Elle augmente le volume et la polarité de la partie lipophobe des molécules de sels. La tendance de ces molécules à grouper leur partie hydrophile (anion et eau) pour ne laisser au contact du diluant organique, que leurs chaînes hydrocarbonées lipophiles, sera donc renforcée par la présence de l'eau qui accentue la disparité entre les deux parties des molécules.

D'autre part, l'évolution du facteur de dépolarisation, qui tend vers zéro lorsque la teneur en eau d'une solution s'élève, confirme notre seconde hypothèse. La présence d'eau crée un noyau plus gros et de plus forte constante diélectrique, qui lie mieux les parties hydrophiles des molécules, et ce faisant, accentue la sphéricité des micelles.

2.2- Remarque sur les solutions anhydres.

A partir de l'extrapolation jusqu'à une concentration nulle en eau,

de chacune des courbes donnant I_{90} pour r = cste (fig. 37), nous avons pu représenter les variations de I_{90} dans les solutions anhydres lorsque la teneur en acide varie (fig. 39). Cette courbe présente des variations qui ne sont pas du même ordre de grandeur que celles induites par les variations de la concentration massique (La teneur en amine reste constante et égale à 0,3 M/l, r varie de 0,47 à 2,09). Les faibles variations de $\frac{\partial n}{\partial c}$, ou de ρ_v ne suffisent pas non plus à expliquer l'allure de cette courbe. Il faut donc constater que l'agrégation du système anhydre ne reste pas constante et qu'elle passe par un maximum lorsque r prend les valeurs pour lesquelles l'hydratation provoque le dédoublement.

2.3- Réorganisation, réversibilité du milieu micellaire.

Nous avons pu vérifier, tout au long de ces mesures, que l'intensité diffusée comme le rapport de dépolarisation étaient identiques pour les solutions de même composition chimique quelque soit leur méthode de préparation, et que l'introduction de l'eau entraînait une augmentation de taille et un changement de forme des micelles. La solution organique micellaire, séparée de sa phase d'équilibre est donc capable de se réorganiser si l'on modifie l'un de ses paramètres.

Nous allons confirmer cette faculté de réorganisation de la solution en suivant par diffusion de la lumière l'effet de la température sur les micelles. Dès que nous élevons la température d'une solution bien définie, l'intensité de la lumière diffusée décroît. Si nous revenons à la température initiale I_{90} revient aussitôt à sa valeur de départ. La courbe qui lie la température et la taille des micelles est unique : on obtient les mêmes valeurs par chauffage et par refroidissement (fig. 40).

D'autre part, il est possible de solubiliser les deux phases organiques d'une démixtion, séparées de leur phase aqueuse d'équilibre, en ajoutant une quantité suffisante de la solution anhydre correspondante.

Les solutions que nous étudions sont donc bien des solutions réversibles et leur faculté de réorganisation est très grande et immédiate. Il n'y a

à aucun moment création de polymères, ce qui justifie les précautions à prendre dans les choix des méthodes de mesures physiques.

2.4- Evolution des deux phases organiques après le dédoublement.

Si nous hydratons les solutions organiques préparées par extraction liquide-gaz, il apparaît une démixtion qui s'accentue avec le taux d'hydratation jusqu'à ce que soient atteintes, dans les deux phases en équilibre, les valeurs des concentrations en acide, amine et eau obtenues par extraction liquide-liquide.

La figure 41 représente les phases organiques de la lacune d'acide en excès hydratée (teneur en acide en fonction de la teneur en eau). Lorsque l'on part d'une solution anhydre que l'on hydrate, le point représentatif de l'échantillon se déplace d'abord sur une ligne horizontale (teneur en acide constante). Nous savons que, pendant cette progression, les micelles grossissent et deviennent plus sphériques. Lorsque l'on rencontre la courbe d'apparition de la démixtion, les points représentatifs des deux phases s'éloignent l'un de l'autre en suivant une courbe de conjugaison (en pointillés) jusqu'à rejoindre le tracé de la lacune hydratée (saturation en eau). La phase lourde s'enrichit donc en acide et en eau, pendant que la phase légère s'appauvrit en ces constituants. Les teneurs en amine suivent la même évolution que les teneurs en acide.

Ainsi, l'influence de l'eau se fait encore sentir sur les phases dédoublées, comme tous les autres paramètres, et modifie l'équilibre entre les phases. L'eau accentue la démixtion.

3° - Etude de la zone de salification.

Lorsque l'amine n'est pas totalement salifiée, les micelles sont formées par le sel simple ; l'amine et le diluant ne sont pas agrégés. L'eau est liée au sel ; le diluant et l'amine restent anhydres. L'eau se trouve donc

liée à la partie hydrophile du constituant micellaire, et, qualitativement, son influence sur l'agrégation des solutions en cours de salification doit donc être la même que sur les solutions contenant de l'acide en excès.

Nous l'avons vérifié pour une solution 0,6 M/l en amine, pour laquelle la lacune n'existe pas dans le système anhydre et existe dans le système hydraté. La croissance de I_{90} est très nette, de même que la décroissance de ρ_v (fig. 42). La masse molaire des particules augmente avec la charge en eau, et leur sphéricité s'améliore.

Au moment où la démixtion apparaît les phases organiques lourdes et légères évoluent (fig. 43 et 44), jusqu'à ce que l'on atteigne dans les deux phases en équilibre, les valeurs des concentrations en acide, amine et eau obtenues par extraction liquide-liquide.

Toutes les conclusions tirées de l'étude de la zone d'extraction d'acide en excès s'appliquent donc aussi à la zone de salification. La nature chimique de ces deux zones est différente, mais leurs caractéristiques physiques quant à la formation d'agrégats et à la démixtion sont les mêmes.

4° - Conclusion.

La présence d'eau joue un rôle fondamental dans la formation et l'évolution des agrégats. Le système est réversible et capable de réorganisation. Les associations dipolaires constatées pour le sel à faible concentration existent sur tout le domaine des concentrations, se poursuivent par la formation de micelles où les parties hydrophiles se regroupent à l'intérieur.

La présence d'eau grossit le noyau central, non compatible avec le milieu, et augmente le moment dipolaire des molécules. Les agrégats sont donc plus gros en milieu hydraté et grossissent plus vite. La démixtion se produit plus tôt. D'autre part, la présence d'eau crée un noyau de

forte constante diélectrique qui lie mieux les parties hydrophiles des molécules et accentue la sphéricité des micelles. Après le dédoublement de la phase organique,l'eau continue de jouer le même rôle : la démixtion est d'autant plus marquée que la solution est plus hydratée.

E - CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE.

1°-

Les sels d'amine sont des substances qui possèdent une partie hydrophobe volumineuse et un groupement polaire ; elles sont donc capables de former des micelles tout comme les savons /73-74/. La structure de telles micelles dans les solvants organiques est l'opposée de celle des micelles en milieu aqueux. Les têtes polaires sont groupées à l'intérieur du nuage de molécules alors que les queues hydrocarbonées se tournent vers le diluant. Lorsque les solutions sont peu concentrées en espèce micellaire, ou pour des systèmes peu favorables à l'agrégation, il y a formation de dipoles, de quadrupoles ou d'agrégats très petits. Cet aspect du problème de l'association des sels d'amine a été, et reste, très étudié par de très nombreux auteurs.

2°-

Grâce à la diffusion de la lumière et à l'ultrafiltration nous avons pu constater que les démixtions sont des phénomènes de coacervation. Lorsque la concentration en espèces micellaires augmente, les agrégats grossissent , finissent par ne plus pouvoir être stabilisés dans la phase organique, et se séparent alors du reste de la solution :

- les phases légères, liquide d'équilibre, ne sont pas agrégées,
- les phases lourdes, coacervat, sont formées de micelles,
- les solutions sont réversibles et capables de promptes réorganisations.

3° -

Dans les solutions organiques une partie de l'eau est liée au cation et à l'anion /5-9-14-22-42-43-44-45-46/, une autre partie étant simplement dissoute dans la solution, et l'eau se trouve au voisinage de la partie polaire de la molécule de sel d'amine. L'étude chimique du système hydraté nous a montré que l'eau était plus soluble dans les solutions agrégées et qu'elle se solubilisait, sans aucun doute, dans le noyau micellaire. Cette façon de solubiliser l'eau est identique à celle des surfactants cationiques /88/ et a déjà été proposée pour des sels d'amine primaires /89/, et même tertiaires /57-58/.

4° -

Lors de l'hydratation d'une solution anhydre, les micelles grossissent et deviennent plus sphériques. La démixtion est plus précoce et plus marquée. Ainsi, si l'agrégation favorise la solubilisation de l'eau, comme nous venons de le voir, l'eau de son côté, accentue l'agrégation. Erben /131/, par des calculs basés sur la méthode statistique de Van Laar pour les systèmes binaires, prévoyait qu'une substance ajoutée favoriserait la formation de la troisième phase si son moment dipolaire était supérieur à celui du composé le plus polaire ou inférieur à celui du composé le moins polaire. Ces calculs, réalisés pour l'ensemble du système, doivent être complétés par la détermination de l'emplacement préférentiel de ces molécules ajoutées, mais décrivent bien un phénomène d'incompatibilité qui s'accentue par l'adjonction de substances aux caractéristiques extrêmes vis à vis du système, comme l'eau.

Sur les micelles assez importantes l'influence de l'eau est très nette. Elle provoque l'augmentation de taille des agrégats. Sur des solutions encore peu agrégées, de nombreux auteurs n'attribuent aucune influence à l'eau /5-12-13-15-18-40-41-90/, quelques uns pensent qu'elle favorise l'agrégation /14-29-39/. Pour notre part, nous estimons que les phénomènes très importants que nous avons mis en évidence doivent avoir un prolongement quand l'agrégation est encore faible. Mais ce prolongement

doit être peu marqué et difficile à déceler par la mesure des nombres d'association.

5° -

Dans le système que nous avons étudié, la lacune d'acide en excès disparaît lorsque l'on augmente la concentration en sels ou lorsque l'on acidifie encore la solution organique. Nous verrons en étudiant l'influence de la nature de l'anion sur la démixtion, que cette seconde façon de resolubiliser les deux phases n'est pas générale. Nous avons déjà trouvé quelques correspondances entre l'existence de l'ion HCl_2^- et les courbes de dosage des constituants du système. Nous pouvons y adjoindre le fait que l'ion HCl_2^- est anhydre et ramène le système hydraté dans un état voisin du système anhydre. Il a donc la faculté de deshydrater le système et de permettre ainsi la réorganisation des micelles et leur maintien en une solution colloïdale non dédoublée.

6° -

Il reste cependant à étendre ces résultats à d'autres systèmes, en vérifiant que cet effet de l'eau est général. Nous le ferons dans la seconde partie, et étudierons simultanément l'influence d'autres paramètres.

Mais la cause profonde des démixtions n'a pas été éclairée ; et la seule considération de l'influence de l'eau ne peut expliquer pourquoi, par exemple, le sel simple ne provoque pas de démixtion, ni pourquoi la lacune d'acide en excès disparaît quand la teneur en amine augmente.

DEUXIEME PARTIE

EXTENSION DES RESULTATS OBTENUS A D'AUTRES SYSTEMES.

INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES SUR LA DEMIXTION.

A - INTRODUCTION.

1° - Présentation de l'étude.

Nous avons vu que l'agrégation précède la démixtion pour les deux types de lacune ($r < 1$ et $r > 1$) et pour les systèmes anhydres comme pour les systèmes hydratés. Aussi un paramètre qui modifie le taux d'agrégation doit modifier de la même manière l'apparition du dédoublement.

Nous déterminerons, pour la zone d'extraction d'acide en excès, en système hydraté, l'influence d'un paramètre sur la démixtion. Nous la comparerons aux résultats fournis par la bibliographie à propos de l'agrégation. Puis, en système anhydre nous vérifierons le sens identique des variations. Cette étude permettra, simultanément, de constater que l'eau conserve la même influence dans tous les systèmes étudiés. Nous envisagerons ensuite rapidement le cas de la zone de salification pour vérifier le sens constant de toutes ces variations.

Ainsi nous pourrons affirmer qu'un paramètre déplace dans le même sens l'état d'agrégation de tout le système.

Cette étude permettra de complèter les connaissances acquises antérieurement sur l'extraction des acides et de l'eau dans la zone d'acide en excès.

Nous étudierons quatre paramètres nouveaux : le type du diluant, de l'amine, de l'anion, et la température.

2° - L'état des sels d'amine dissous dans les diluants de faible polarité.

Les sels d'amine sont des substances polaires (de moment dipolaire égal à 10 à 12 Debye). Dans les solvants organiques de faible polarité, les sels d'amine se trouvent sous une forme non dissociée. Ils sont même, en général, fortement associés, et quand la taille des agrégats atteint une limite bien définie, il y a formation d'une seconde phase organique.

Le degré d'association est déterminé grossièrement par le rapport de l'énergie d'interaction des molécules polaires entre elles, à l'énergie d'interaction de ces molécules avec le milieu. Il est bien évident que les interactions des molécules de sels entre elles favorisent l'association, tandis que leurs interactions avec le diluant l'inhibent.

Shmidt, Shesterikov et Mezhov /20/ ont inventorié les diverses forces qui sont à l'origine de ces énergies :

- l'interaction électrostatique du cation et de l'anion du sel avec le diluant : l'énergie de cette interaction est donnée par la relation de Born :

$$E = \frac{Z^2 e^2}{2 r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$

et décroît quand la constante diélectrique du milieu décroît (Ze et r sont respectivement la charge et le rayon de l'ion et ε la constante diélectrique du milieu). Pour les alcanes cette énergie est très faible.

- l'interaction entre dipoles permanents ou induits (forces de Van der Waals), l'énergie de Keesom entre dipoles permanents est donnée par la formule

$$E = - \frac{2 \mu_1^2 \mu_2^2}{3 r^6 k T}$$

(où μ_1 et μ_2 sont les moments dipolaires des paires d'ions ou des molécules, r la distance entre elles, k la constante de Boltzmann et T la température absolue). L'interaction dipolaire entre molécules de sels

(μ fort) et molécules de diluant ($\mu \simeq 0$) est donc très faible. Par contre, l'interaction électrostatique entre molécules de sels sera importante. Cette interaction augmente avec le moment dipolaire des molécules de sel ou lorsque la distance entre les dipoles diminue (c'est-à-dire si la taille de la molécule diminue) ou lorsque la température décroît.

Les interactions entre dipoles induits (Debye , London) sont tout à fait semblables à la précédente. L'énergie des interactions entre diluant et sel augmente avec la polarisabilité des diluants non polaires. Mais ces forces sont très faibles et n'apportent de décroissance significative à l'agrégation que si l'interaction des molécules de sels entre elles est réduite, grâce à un effet d'écran sur les charges, dû à la longueur des chaînes hydrocarbonées.

Il existe enfin des forces qui proviennent de la possibilité de création de complexes par transfert de charge et surtout par liaison hydrogène. Ces forces diminueront l'agrégation si elles agissent entre les molécules de sels et celles du diluant ; elles accentueront l'agrégation si elles agissent entre molécules de sels.

En définitive, dans les diluants de faible polarité et mauvais agents solvatants, l'agrégation des molécules de sels d'amines tertiaires doit croître si :

- le moment dipolaire des molécules de sel croît,
- les dimensions de ces molécules décroissent,
- la température décroît,
- la polarité du diluant décroît,
- la possibilité de former des complexes entre diluant et sel diminue

B - INFLUENCE DU DILUANT.

1° - Zone d'extraction d'acide en excès.

1.1- Les systèmes hydratés.

Nous avons mesuré la composition des phases organiques en équilibre avec des phases aqueuses contenant de l'acide chlorhydrique (0,5 N à 12 N) lorsque la phase organique est de la tri-n-octylamine diluée dans différents diluants (fig. 45, 46, 47).

Pour les solutions dans le xylène, il n'y a pas de dédoublement, et l'intensité de la lumière diffusée par ces solutions est inférieure à celle diffusée par des solutions dans le cyclohexane (en équilibre avec la même phase aqueuse). Pour les autres diluants étudiés, il existe des lacunes qui s'emboitent les unes dans les autres. Nous avons vu, en étudiant l'influence de l'eau sur l'évolution des démixtions, que l'écart des concentrations entre la phase lourde et la phase légère est d'autant plus grand que la démixtion est plus précoce. De même J.F. Blain /19/ a constaté ce phénomène en étudiant diverses amines et divers diluants.

Nous pouvons donc dire que la démixtion est favorisée par les diluants selon l'ordre :

xylène < cyclohexane < n-hexane < n-dodécane < n-hexadecane

D'autre part toutes ces courbes sont du même type, la lacune se referme aux grandes acidités pendant que l'extraction de l'eau décroît (fig. 47). Le diluant, s'il amplifie ou réduit la lacune, ne modifie en rien

sa forme.

Ainsi, nous voyons apparaître pour le xylène (ε = 2,20), le cyclohexane (ε = 2,02) et les alcanes ($\varepsilon \simeq$ 1,89) pris globalement, une lacune qui s'accentue lorsque la constante diélectrique du milieu diminue. Cet accroissement de la démixtion, déjà remarqué /19-24-30-31-32/, se produit bien dans le même sens que l'agrégation /5-11-12-14-15-16-57-91-92/, et correspond bien aux variations des forces électrostatiques (liées à ε) agissant entre molécules de sels et de diluants.

Les alcanes ont des constantes diélectriques et des moments dipolaires comparables, mais qui augmentent légèrement avec le nombre de carbones /93/, et l'agrégation, comme la démixtion devraient être moins prononcées avec l'hexadécane qu'avec l'hexane, contrairement à ce que l'on observe.

Mais pour des diluants de moments dipolaires et de constante diélectrique faible, le rôle des interactions non coulombiennes et des complexes par transfert de charge devient notable. Il faut, plutôt que ε_o et μ , utiliser les valeurs du paramètre de solubilité de Hildebrand, δ , caractérisant les forces d'interactions d'une molécule en solution avec celles qui lui sont identiques /93/. Plus la différence entre les champs de force des diverses espèces en solution sera forte (c'est-à-dire plus $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$ sera grande), plus les molécules identiques auront tendance à s'associer.

Pour les sels d'amines tertiaires δ est de l'ordre de 10 à 14 $(Cal.M^{-1})^{1/2}$ $cm^{-3/2}$ /92-94/ ; pour les diluants de faible polarité, δ est de l'ordre de 7 à 9 $(Cal.M^{-1})^{1/2}cm^{-3/2}$, plus grand pour les carbures aromatiques que pour les carbures aliphatiques /93/ (Tableau VII). Remarquons que la considération du paramètre δ , permet de retrouver l'influence des aromatiques d'une part, et des aliphatiques d'autre part, sur la démixtion. Mais la série des alcanes ne peut être classée en fonction du paramètre de solubilité, l'ordre obtenu étant l'inverse de celui que l'on constate. Il faut prendre en compte les volumes molaires. En effet les forces d'interactions entre les molécules

de différentes substances en solution, dépendent aussi de la distance qui les sépare, et le volume molaire intervient alors directement. Or, pour les alcanes, celui-ci varie beaucoup plus que ε , μ ou δ . Un volume molaire plus faible, permettant une meilleure approche et une meilleure solvatation serait donc le phénomène dominant pour les alcanes.

TABLEAU VII

Valeur des paramètres de solubilité :

$(Cal.M^{-1})^{1/2}\ cm^{-3/2}$

n-hexane	7,3	cyclohexane	8,6
n- nonane	7,6		
n-dodécane	7,8	o-xylène	9,0
n-tétradecane	7,9	m-xylène	8,8
n-hexadecane	8,0	p-xylène	8,8

1.2- Les systèmes anhydres.

En absence d'eau, la lacune, qui déjà n'existait pas pour le xylène, disparaît aussi pour le cyclohexane. L'ordre des démixtions reste le même (fig. 48-49):

xylène, cyclohexane < n-hexane < n- nonane < n-dodécane < n-tetradécane < n-hexadécane

Nous pouvons comparer les courbes tracées en fonction des volumes de HCl gazeux admis, car l'équation du volume lié est la même pour tous ces systèmes, (la concentration en amine initiale est partout égale à 0,3 M/l et le volume injecté partout est égal à 20 cm^3).

Les phases lourdes cristallisent à température ambiante pour $r < 1,2$ (et restent cristallisées jusqu'à 30°C pour le tétradécane et l'hexadécane).

Pour chaque diluant, les lacunes sont moins importantes en phase anhydre qu'en phase hydratée (15 % de réduction environ pour les phases lourdes). L'eau conserve donc la même influence d'exagération des lacunes, quelque soit le diluant.

1.3- L'extraction d'acide en excès pendant la démixtion.

L'extraction d'acide en excès semble augmenter légèrement lorsque la polarité du diluant décroît (xylène < cyclohexane < alcanes) ou lorsque la chaîne de l'alcane s'allonge (hexane < dodécane < hexadécane) (fig. 50). Les phases légères, que nous n'avons pas représentées, donnent le même ordre de variation, quoiqu'avec moins de précision (taux d'acide et d'amine très faibles). On retrouve le sens de variation noté par certains auteurs, hors du domaine de démixtion, /5-9-11-15/ et expliqué par le besoin de stabilisation des paires d'ions, un mauvais diluant ayant tendance à extraire plus vite l'acide en excès qui peut aider à cette stabilisation. Pourtant, lorsque les écarts entre les constantes physiques des diluants sont aussi faibles que dans notre cas, les variations des taux d'extraction devraient être négligeables. D'ailleurs aucune variation n'a été remarquée pour les diluants que nous avons utilisés lorsque les systèmes ne présentaient pas de dédoublement /21-91/. Dans les cas des très fortes agrégations, un autre phénomène remplace donc celui que nous venons d'évoquer, et la solubilisation de la molécule en excès, espèce polaire, est favorisée par l'état micellaire du milieu.

Enfin, on peut remarquer, que les courbes $r = f(H^+)_{aq}$ ne s'incurvent pas aux fortes acidités aqueuses (fig. 50), alors que les courbes correspondantes des systèmes anhydres laissent apparaître une charge limite ($r \simeq 2,5$). Cette différence est due au processus de remplacement de l'eau par l'acide en excès, aux fortes acidités aqueuses.

1.4- L'extraction de l'eau pendant la démixtion.

Si pour chaque diluant, nous ramenons la quantité d'eau extraite

en phase lourde à une mole d'amine (fig. 51), nous constatons que l'eau subit les mêmes influences que l'acide en excès. Quand $\mathcal{E}$ augmente, ou lorsque la longueur de la chaîne des alcanes diminue, la teneur en eau diminue, quoique la solubilité de l'eau dans les diluants purs varie en sens inverse /11-22-95/. Ce résultat avait déjà été signalé pour la salification de l'amine, et en l'absence de démixtion /11-12-14-15-16-17-21-22-27-28-29-63/. Les auteurs attribuent souvent la coextraction d'eau au besoin de stabilisation des paires d'ions en solution organique. Ce qui signifierait qu'il y a compétition entre l'eau et le diluant pour solvater le sel, le moins bon diluant permettant la plus forte coextraction d'eau. Nous avons pu voir que l'eau n'avait absolument pas un rôle stabilisateur, et au contraire, accentuait l'agrégation. L'explication de la bibliographie est donc, sans doute, à rejeter, et il faut plutôt penser que l'influence du diluant est complexe et déterminée par de nombreux facteurs : solubilité de l'eau dans le diluant lui-même, formation de liaison hydrogène et de liaisons électrostatiques entre molécules de sels et molécules d'eau, etc ...

Un fait est clair : l'eau et l'acide en excès jouent des rôles comparables (tant que l'on extrait pour l'espèce anhydre HCl_2^-). Sans doute ni l'un ni l'autre n'ont de pouvoir stabilisateur des micelles. L'un et l'autre sont polaires et dissous dans le noyau micellaire. L'agrégation plus ou moins forte selon les diluants favorise plus ou moins l'extraction de ces espèces. L'influence du diluant sur leur extraction passe plutôt par son influence sur l'agrégation.

2° - Zone de salification.

Dans la zone de salification, les phénomènes d'extraction d'acide et d'eau sont mieux connus, et nous nous sommes limités à une étude très brève. La réduction des lacunes obtenue par le passage du cyclohexane à l'hexane est évidente si l'on compare les figures 14 et 34, représentant les phases organiques des deux systèmes. En milieu hydraté comme en milieu anhydre, les deux lacunes ($r < 1$ et $r > 1$) se rejoignent à travers l'axe $r = 1$ et sont beaucoup plus étendues pour l'hexane. Les influences de l'eau

et du diluant sont donc les mêmes sur les deux lacunes.

Notons d'autre part que les mêmes phases aqueuses à l'équilibre, la coextraction d'eau par molécule de sel est plus importante pour l'hexane que pour le cyclohexane.

3° - Conclusion.

Ainsi un changement de diluant augmente l'agrégation et accentue les démixtions sur toute l'étendue du système, que le milieu soit anhydre ou hydraté, quand sa constante diélectrique, son moment dipolaire et son paramètre de solubilité diminuent nettement. Pour les alcanes, cette influence sur la démixtion est induite par un allongement de la chaîne. Dans tous les cas, les formes des lacunes restent les mêmes.

L'extraction de l'acide en excès et la coextraction de l'eau sont favorisées par la diminution de ε, μ ou δ et, pour les alcanes, par l'augmentation du nombre de carbones.

Mais l'effet du diluant ne peut pas être entièrement décrit par ces paramètres car il est déterminé par son pouvoir de solvatation vis à vis de l'extractant et du sel extrait, et ce pouvoir dépend de forces intermoléculaires qui ne sont pas toutes définies par α, ε, μ, etc ... /96/.

L'eau joue le même rôle quel que soit le diluant : un système hydraté est plus agrégé qu'un système anhydre.

C - INFLUENCE DE L'AMINE.

1° - Zone d'extraction d'acide en excès.

1.1- Les systèmes hydratés.

Nous avons extrait l'acide chlorhydrique à l'aide de différentes amines diluées dans le cyclohexane (fig. 52-53-54).

La trilaurylamine ne provoque pas de démixtion et l'intensité de la lumière diffusée par ses solutions est inférieure à celle diffusée par les solutions de tri-n-octylamine (hors du domaine de démixtion) pour les mêmes acidités aqueuses à l'équilibre. Puis l'ampleur des dédoublements permet de définir l'ordre suivant :

$$TLA < T_nOA < T_nH_pA < T_nH_xA \quad \text{et} \quad T_nOA < T_iOA$$

Les courbes de démixtion permettent de constater que la lacune garde la même forme. La longueur des chaînes de l'amine n'intervient pas dans la nature profonde de l'immiscibilité. Une augmentation du nombre de carbones conduit simplement à une réduction de la lacune. Cette influence du cation du sel d'ammonium sur la démixtion, déjà signalée /19-24/ correspond bien aux variations des nombres d'agrégation /3-87-90-92/.

Les amines tertiaires à longues chaînes sont des bases équivalentes, leur force étant extrèmement peu modifiée par leur taille /97-98/. A partir de quatre carbones par chaîne on atteint le stade où l'adjonction de nouveaux groupes méthyls n'apportent plus de force à la liaison hydrogène

entre le cation et l'anion des sels /14-46/. Si l'on augmente la longueur des chaînes de l'amine, son moment dipolaire croît /14-92-99/ mais cette augmentation est d'autant plus faible que le nombre de carbones est élevé. Les forces d'interaction de Keesom devraient donc augmenter légèrement. Pourtant, en augmentant la longueur de la chaîne, l'on accroît la distance entre les molécules de sels (encombrement stérique), et en définitive l'interaction dipolaire s'atténue. Le moment dipolaire est en quelque sorte masqué par les chaînes hydrocarbonées et la compatibilité avec le diluant s'améliore. Pour les amines à chaînes droites un allongement des chaînes favorise donc la miscibilité, comme nous l'observons. Dans le cas de la T_iOA, le problème est plus complexe, l'effet d'éloignement des dipoles des molécules de sels ne jouant pas. Par contre la compatibilité avec le diluant est sans doute améliorée, de plus les ramifications modifient la polarité de l'amine.

Notons que les volumes molaires des amines sont très différents. Mais le passage aux fractions molaires (au lieu des molarités) ne change pas l'ordre des démixtions.

1.2- Les systèmes anhydres.

En l'absence d'eau, il n'existe pas de lacunes pour TLA - T_nOA et T_iOA. L'ordre des démixtions reste ensuite le même :

$$TLA, T_nOA, T_iOA < T_nH_pA < T_nH_xA \leqslant T_nBA \quad \text{(fig. 55-56)}$$

Le comportement de T_nBA, soluble dans l'eau a été étudié pour étendre les résultats aux amines à chaînes très courtes. Il ne semble pas que la variation s'atténue ou change de sens dans ce cas, comme les mesures des solubilités des sels d'amines effectuées par Kertes pouvaient le laisser prévoir /92/.

Les chlorhydrates d'amine sont solides à 30°C, et les phases lourdes anhydres, concentrées en chlorures et contenant peu d'acide en excès,

cristallisent souvent. Toutefois la phase légère reste liquide. En chauffant l'ensemble de la solution la cristallisation disparaît et la solution organique présente toujours deux phases.

Pour chaque amine, les lacunes sont moins marquées en milieu anhydre qu'en milieu hydraté (25 % environ de réduction). L'eau conserve donc son influence sur la démixtion, et comme dans le cas du changement de diluant ne perturbe pas la forme globale du dédoublement.

1.3- L'extraction d'acide en excès pendant la démixtion.

En dehors des domaines de démixtion, l'extraction de l'acide chlorhydrique en excès semble ne pas dépendre de l'amine utilisée /21/. Frolov /14/ pense que la diminution de la force de la base doit diminuer l'extraction d'acide en excès, les propriétés de donneur d'électrons de l'anion du sel d'amine diminuant.

Nous observons une augmentation de l'extraction d'acide en excès avec la diminution de la longueur de chaîne (fig. 57), c'est-à-dire avec l'importance de l'agrégation, comme dans le cas des changements de diluant. La solubilisation de l'acide dans le noyau micellaire paraît encore une fois confirmée. Pourtant la courbe relative à la trilaurylamine vient s'intercaler entre les autres courbes d'une façon anormale.

Près de la saturation en acide de la phase organique, les diverses courbes ne s'incurvent pas en milieu hydraté. On peut penser que le remplacement de l'eau par l'acide en excès en est ici aussi la cause.

1.4- L'extraction de l'eau pendant la démixtion.

Comme dans le cas des extractions dans la zone de salification et en dehors des démixtions /21-24-63/, l'extraction d'eau augmente quand la chaîne raccourcit (fig. 58). Il est difficile de distinguer quel type d'influence ont les ramifications sur l'extraction de l'eau car les courbes relatives

à T_nOA et T_iOA sont sécantes.

Dans le cas du changement d'amine, il semble donc que les extractions d'acide en excès et d'eau soient très proches et varient de la même façon. Les extractions sont plus importantes quand l'association est plus grande. Mais les propriétés basiques de l'amine doivent aussi intervenir.

2° - Zone de salification.

En comparant les figures 14 et 59, relatives aux phases organiques des systèmes T_nOA - cyclohexane - HCl et T_nH_pA - cyclohexane - HCl, il est net que l'augmentation de la longueur des chaînes réduit la lacune de salification, comme la lacune d'acide en excès.

Le rapport $\frac{H_2O}{HCl}$ dans les phases lourdes prend des valeurs variant de 1,5 à 1,9 pour la T_nOA et de 1,8 à 2,0 pour la T_nH_pA ; le sens de variation de la coextraction d'eau en fonction de la longueur des chaînes reste le même.

D'autre part l'introduction d'eau dans le système anhydre de T_nH_pA augmente fortement la lacune de salification, et cette augmentation est bien plus importante que celle qui se produisait dans le système T_nOA - hexane - HCl.

3° - Conclusion.

Lorsque l'on augmente la longueur de la chaîne d'une amine,

- l'agrégation et l'ampleur des démixtions diminuent sur tout le domaine d'extraction de l'acide chlorhydrique, en milieu anhydre comme en milieu hydraté,
- l'extraction d'acide en excès et la coextraction d'eau diminuent.

L'eau joue un rôle identique quelque soit l'amine. Elle accentue les démixtions.

L'influence des ramifications n'a pas été dégagée, un seul exemple s'avère insuffisant.

D - INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ANION.

1° - Influence de l'anion sur la démixtion.

1.1 - Les systèmes hydratés.

- acide en excès -

Nous avons tracé les courbes relatives aux démixtions qui se produisent lors de l'extraction de l'acide en excès par la tri-n-octylamine diluée dans le cyclohexane (fig. 60-61-62).

Ces courbes ne permettent pas de distinguer clairement quel anion favorise le plus la démixtion. Elles sont, en effet, spécifiques de chaque acide. Tout au plus, pourrait-on-dire que l'acide nitrique et l'acide iodhydrique sont plus favorables au dédoublement que l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique, car les lacunes d'acide en excès et de salification se rejoignent pour les deux premiers acides.

- salification -

Pour déceler l'influence des divers anions sur la troisième phase, nous avons donc étudié son apparition lors de la lacune de salification.

Dans le système T_nOA - dodécane - HX, nous avons acidifié peu à peu une solution organique 0,2 M/l. Lorsque la démixtion survient, la phase lourde occupe un volume si réduit qu'elle est invisible à l'oeil, mais si nous suivons la concentration en amine au coeur de la solution, nous constatons une chute de la teneur en amine qui permet de déceler l'apparition de la démixtion (fig. 63). Et nous pouvons avancer l'ordre suivant :

$$Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < ClO_4^-$$

Mais une telle étude ne permet que la détermination de l'ordre d'apparition de la troisième phase pour une amine 0,2 M/l. En effet, le point modal n'étant pas connu, il n'est pas impossible que les courbes de démixtion se recoupent.

Pour vérifier la validité de ce résultat, nous avons donc été amenés à tracer la lacune de salification toute entière. Ces lacunes sont représentées en fonction des seuls paramètres des phases organiques sur les figures 14, 64, 65, 66.

Nous pouvons constater que les démixtions relatives à HI et HNO_3 suivent presque le même tracé, pour ce qui est de la lacune de salification : Elle ne se referme pas avant l'axe r = 1 , et dans les phases lourdes r tend à 0,95 pour HI et 0,88 pour HNO_3. On peut cependant dire que HI favorise très légèrement la démixtion (fig. 65 et 66).

Les lacunes relatives à HBr et HCl se referment avant l'axe r = 1, et celle relative à HCl débute plus tard et s'élargit moins vite que celle relative à HBr (fig. 14 et 64).

En définitive, nous pouvons admettre, lors de la salification l'ordre :

$$Cl^- \leq Br^- < NO_3^- \leq I^-$$

Cet ordre correspond à celui obtenu par J.F. Blain /19/, et correspond à l'ordre d'agrégation des sels d'amines tertiaires dans différents diluants déterminés par pression de vapeur, viscosité, cryométrie, conductivité ou diffusion de la lumière /12-14-18-20-26-41-86-87/.

Ces résultats confirment l'explication qui lie la force de la liaison hydrogène, déterminée par infrarouge ou RMN /10-13-46-82/, à l'ordre d'extraction, et à l'agrégation /5-11-12-15-46-54/. Plus un anion est petit,

plus il est basique, plus la liaison hydrogène qu'il est capable de former est forte. Il est alors retenu plus fortement en phase aqueuse, et par suite moins bien extrait. Unefois passé en phase organique, il crée très vite une paire d'ions, qui le stabilise et le sel d'amine a moins tendance à former des micelles, donc à engendrer une démixtion. Le moment dipolaire des sels d'amine croît, d'ailleurs, selon l'ordre : chlorure < bromure < iodure < perchlorate.

1.2- Les systèmes anhydres.

Pour étudier les milieux anhydres, il nous fallait disposer d'acides gazeux. Les méthodes de préparation étaient longues et souvent ardues; nous nous sommes contentés d'entraîner de l'acide gazeux par un courant d'azote qui traversait des solutions aqueuses d'acide très concentré. Ce courant était ensuite desséché avant de passer, bulle après bulle au travers d'une solution d'amine dans le cyclohexane. Cette façon de procéder n'a donné aucun résultat pour l'acide HBr que nous n'avons pas pu entraîner. Par contre, nous pouvons comparer les résultats relatifs à HCl, HNO_3 et HI (fig. 14-65-66). Les trois lacunes de salification se referment avant l'axe r = 1 , et débutent pour des concentrations de 0,25 M/l en amine pour HI, 0,40 M/l pour HNO_3 et 1,40 M/l pour HCl.

L'ordre des démixtions reste identique en milieu anhydre ou hydraté, et l'on peut, une fois de plus contrôler le rôle joué par l'eau, qui, dans tous les cas, accentue fortement l'ampleur de la démixtion.

Remarque :

L'acide nitrique, en trop fort excès par rapport à l'amine peut réagir sur le cyclohexane (HNO_3 oxydant coupe la chaîne cyclique et forme un diacide $\begin{pmatrix} COOH \\ COOH \end{pmatrix}$). Ce qui explique la convexité et le point d'inflexion de la courbe représentative de la phase lourde r<1 en milieu anhydre, et les très fortes teneurs en acide en excès dosées, pour les grandes acidités aqueuses en système hydraté.

1.3- Conclusion.

Ainsi l'ordre d'agrégation des sels d'amine correspond bien à l'ordre dans lequel les démixtions ont lieu :

$$Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^-,$$

en milieu anhydre ou hydraté. L'eau accentue les démixtions.

2°- L'extraction de l'acide en excès pendant la démixtion.

Remarquons que les démixtions disparaissent en système anhydre lorsque l'on se trouve dans la zone d'extraction d'acide en excès, pour les acides étudiés (HCl, HI, HNO_3).

Si nous étudions les valeurs des rapports $\frac{HX}{T_nOA}$ dans les phases lourdes et légères hydratées (fig. 67), nous pouvons vérifier que l'extraction d'acide en excès croît selon $I^- < Br^- < Cl^- < NO_3^-$, cet ordre étant identique à celui indiqué par la bibliographie /5-11-14-53-100/ en absence de démixtion.

Plus un acide est fort, moins il est extrait en excès ; ceci s'explique aisément par la considération des liaisons dans les deux phases. En phase aqueuse, l'augmentation de la force de l'acide est liée à la diminution du nombre de molécules non dissociées. Il sera alors plus difficile, pour la molécule de sel d'amine, de trouver des molécules HX aptes à former le complexe $R_3NH...XHX$. En phase organique, la force de liaison hydrogène entre l'anion de la molécule de sel d'amine et la molécule d'acide en excès diminue avec la force de l'acide. L'acide fort sera moins attiré en phase organique. Ces deux comportements sont déterminés par l'affinité du proton pour les anions, c'est-à-dire par la nucléophilité qu'on peut sans doute relier à la constante d'équilibre des réactions d'extraction d'acide en excès.

D'autre part les phases lourdes agrégées, et légères non agrégées, si elles atteignent les mêmes charges en acide, n'évoluent pas de la même façon au cours de l'extraction d'acide en excès (fig. 67).

3° - L'extraction de l'eau pendant la démixtion.

3.1- Zone de salification.

Nous savons, qu'au cours de la salification, l'extraction de l'eau croît si le rayon de l'anion décroît /5-11-12-15-21-25-44-63/ selon l'ordre $Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^-$, ce qui correspond à la force de la liaison hydrogène entre l'anion du sel d'amine et l'eau. L'anion le plus hydraté en phase aqueuse, c'est-à-dire le plus petit et le plus basique est moins deshydraté lors de son extraction qu'un anion qui lie moins l'eau. Nous avons trouvé des résultats semblables sur les lacunes de salification. Le rapport $\frac{H_2O}{T_nOAHX}$ varie en effet dans les phases lourdes :

de 1,5 à 2,0 pour HCl
de 0,9 à 1,0 pour HBr
de 0,6 à 0,7 pour HNO_3
de 0,5 à 0,6 pour HI*

soit $Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$

On peut remarquer que l'extraction d'acide en excès est gouvernée par les mêmes lois que l'hydratation des sels d'amine et que la solvatation par des diluants donneurs de protons /100/.

3.2- Zone d'extraction d'acide en excès.

Lors de l'extraction de l'acide en excès, tant que l'acidité de la phase aqueuse est inférieure à 5N, les courbes sont comparables (fig. 68) et l'ordre suivant peut être déterminé : $Cl^- > Br^- > I^- > NO_3^-$, ordre qui reste identique à celui obtenu lors de la salification en ce qui concerne les halogènes.

---

* Les teneurs en eau, dosées pour HI, sont sans doute inférieures aux teneurs réelles à cause de l'interférence de la présence d'iode dans le dosage de l'eau par la méthode de Karl Fisher (voir annexe expérimentale).

Ensuite chaque extraction d'eau est spécifique de l'anion considéré. Pourtant un lien existe entre la teneur en eau et l'ampleur de la lacune : Pour HCl, nous l'avons vu, le rapport $\frac{H_2O}{T_nOA}$ croît puis décroît, (fig. 68) et simultanément la lacune s'ouvre puis se ferme (fig. 60).

Pour HBr, le rapport $\frac{H_2O}{T_n\ OA}$ croît continuement (fig. 68) et la lacune s'accentue de la même façon (fig. 60).

Pour HNO_3, le rapport $\frac{H_2O}{T_nOA}$ est presque constant (fig. 68) et la lacune s'ouvre très lentement (fig. 60).

Pour HI seulement, la lacune semble se refermer alors que le rapport $\frac{H_2O}{T_nOA}$ ne diminue pas. (Mais les dosages effectués par la méthode de Karl Fisher, sont, dans ce cas, très sujets à caution surtout aux fortes concentrations en HI).

4° - Conclusion.

En définitive, nous pensons que le changement d'anion amène une affinité différente de chaque sel d'amine pour la molécule d'acide correspondante. Plus un anion est petit et basique, plus sa possibilité de créer des liaisons hydrogène est grande, plus il est extrait en excès parcequ'il est moins dissocié en phase aqueuse et plus fortement lié à l'anion du sel d'amine.

Dans la zone d'extraction d'acide en excès, la démixtion semble peu influencée par la basicité ou la taille de l'anion. En effet les courbes de démixtion ne peuvent s'interpréter logiquement en faisant appel à ces seules considérations. Il faut plutôt remarquer, que chaque anion est accompagné d'une extraction d'eau bien spécifique /16-26-44-45-54-101-102 et nos résultats/, et que la lacune s'accentue ou se referme selon que la teneur en eau croît ou décroît. D'ailleurs, dans le milieu anhydre, il n'y a pas de démixtion ; il se trouve que le système que nous étudions est suffisamment proche du dédoublement pour qu'un apport d'eau le fasse apparaître, ce qui explique

sans doute le lien entre la quantité d'eau et la démixtion dans ce cas particulier.

Notre étude de la démixtion, en tant que révélateur de l'influence d'un paramètre sur l'agrégation, est donc perturbée, dans la zone d'acide en excès, et pour le paramètre "nature de l'anion", par la coextraction d'eau qui influence plus l'agrégation que le paramètre étudié.

Il faudrait rechercher un système anhydre présentant des démixtions pour les divers anions afin de pouvoir dégager leur influence propre sans faire apparaître en même temps l'influence qu'ils ont par l'intermédiaire de l'eau.

De toute façon, on peut affirmer que l'eau est un paramètre important et qu'elle a toujours pour effet l'augmentation de la lacune.

Lors de la salification, la démixtion et l'agrégation augmentent selon : $Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^-$.

remarque :

Dans nos comparaisons, nous avons toujours obtenu le classement des halogènes dans leur ordre classique: Cl^-, Br^-, I^-.

L'ion NO_3^- vient s'intercaler en des endroits différents ; bien qu'il obéisse aux mêmes lois, il est aussi sujet à d'autres influences, dissociation en phase aqueuse et solvatation, dues à sa structure différente de celle des halogènes.

E - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

1° - Influence de la température sur l'agrégation.

Peu d'études ont été réalisées sur l'influence de la température, sur l'agrégation. Mais les auteurs ayant travaillé à des températures différentes, il est possible de dégager un sens général de variations.

Plus la température augmente, plus l'agrégation diminue /14-16-78-87/. En effet, l'agitation thermique s'oppose aux forces qui réunissent les molécules en agrégats. D.Gourisse /16/ fait aussi remarquer que cette influence de la température est plus nette chez les diluants les moins polaires, car la constante diélectrique d'un solvant polaire diminue avec l'augmentation de température, et son pouvoir de solvatation étant ainsi restreint, ce solvant s'oppose moins à l'agrégation.

Nous avons étudié, par diffusion de la lumière, l'état d'agrégation de diverses solutions en fonction de la température, dans le système T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O. Deux solutions (1 et 2) se situent au voisinage de la phase lourde de la lacune $r < 1$, deux autres (4 et 5) au voisinage de la phase lourde de la lacune $r > 1$, et la dernière (3) au voisinage du versant de fermeture (re-mélange) de la lacune $r > 1$. (Tableau VIII).

Nous savons que l'indice de réfraction varie linéairement avec la concentration et que la concentration massique, pour chaque solution varie très peu avec la température. Il est donc possible, comme cela a déjà été réalisé sur les amines primaires /103/ de suivre la taille des agrégats en

étudiant l'intensité de la lumière diffusée à 90° et le rapport de dépolarisation. Nous remarquons que ρ_v est pratiquement constant quand la température passe de 15° à 40°C. La figure 69, donne les variations de I_{90} corrigées des très faibles variations de ρ_v. Pour chaque solution, une augmentation de température amène une diminution de taille des agrégats (car I_{90} $\frac{6-7\rho_v}{6+6\rho_v}$ est lié à la masse molaire du soluté). Ceci confirme les résultats que nous avions obtenus sur des solutions à demi hydratées lors de l'étude de la réversibilité des micelles.

TABLEAU VIII

Composition des phases organiques étudiées.

$[T_nOA]$ en $M.l^{-1}$

r < 1		r > 1	
solution 1	r = 0,98 $[T_nOA]$ = 0,34	solution 3	r = 1,98 $[T_nOA]$ = 0,39
		solution 4	r = 1,57 $[T_nOA]$ = 1,03
solution 2	r = 0,95 $[T_nOA]$ = 0,71	solution 5	r = 1,55 $[T_nOA]$ = 1,18

Il faut bien noter que les courbes de la figure 69 ne sont pas comparables entre elles, les différences entre les pentes des courbes d'indice de réfraction, et entre les concentrations ne permettant pas de s'affranchir du calcul complet de la masse molaire dans le cas où l'on voudrait sortir de la stricte influence de la température sur chacune des solutions.

2° - Influence de la température sur la démixtion.

Extrèmement peu d'informations bibliographiques existent sur ce sujet /19-32/ et seules quelques expériences, à différentes teneurs en amine, à propos de l'étude de la loi de la variance sur le système à trois phases permettent de penser que la démixtion est favorisée par un abaissement de température.

En partant de solutions d'amine 0,3 M.l^{-1} dans le cyclohexane, nous les avons chargées d'acide chlorhydrique anhydre jusqu'à des rapports r variant de 0,47 à 2,90 (extraction à 30°C). Nous avons ensuite hydraté ces différentes solutions. Et pour différentes charges en eau, nous avons mesuré la température d'apparition de la démixtion ou de la cristallisation. Ainsi pour chaque solution de teneur 0,3 M.l^{-1} en amine, et de charge 0,3 r en acide, nous pouvons tracer les courbes d'apparition de la démixtion (en trait plein) ou de cristallisation (en traits mixtes) en fonction de la concentration en eau (fig. 70).

Pour des concentrations en acide, amine et eau fixées, une solution se dédouble pour une température bien définie t_o, reste dédoublée si sa température est inférieure à t_o, et redevient homogène si sa température devient supérieure à t_o. Ceci confirme la loi de la variance.

Nous pouvons, à partir de telles courbes, tracer un réseau (fig.71) relatif aux solutions 0,3 M.l^{-1} en T_nOA, et donnant pour chaque température, la charge maximale en eau que peut supporter une solution de teneur en acide variable avant que la démixtion n'ait lieu.

On voit bien que l'abaissement de température favorise la démixtion quelque soit les conditions de charge en eau, en acide, et d'après la bibliographie, en amine.

La présence d'eau garde, à toutes températures, son caractère de promoteur de démixtion, mais nous pouvons remarquer, ici, un second effet : Elle retarde la cristallisation qui se produit plus tôt dans les solutions anhydres (fig. 70-71).

3° - Influence de la température sur l'extraction d'acide.

3.1 - Zone de salification.

La température influe de deux manières sur l'extraction :

- la réaction de salification est exothermique (17), et l'extraction se trouve donc favorisée par un abaissement de température,
- l'extraction est meilleure quand la constante diélectrique du diluant est plus forte /5-12-13/, et plus la température baisse, plus ε_o augmente.

Nous avons vérifié que l'extraction est meilleure à des températures plus faibles (fig. 72) sur les systèmes TLA - HNO_3 - H_2O, dilués dans le benzène, le cyclohexane ou le dodécane.

3.2- Zone d'extraction d'acide en excès.

Les quelques résultats bibliographiques sont en désaccord. Pour certains, la température n'influence pas l'extraction de l'acide en excès /102/, pour d'autres son augmentation favorise très légèrement l'extraction /54-104/.

Nous avons effectué des mesures sur le système TLA - dodécane - HNO_3 - H_2O de 25° à 40° qui montrent une influence très faible de la température (fig. 73). Ceci se conçoit bien, le ΔH de la réaction exothermique, et la variation de la valeur de la constante diélectrique ayant des influences contraires. Chaque système est donc un cas particulier pour lequel ces deux effets concurents doivent être connus si l'on veut se livrer à des prévisions.

4° - Influence de la température sur l'extraction de l'eau.

4.1- Zone de salification.

Nous avons tracé les valeurs du rapport $\frac{H_2O}{HCl}$, dans le système TLA - cyclohexane - HCl - H_2O à 30°C et 40°C (fig. 74). Si l'extraction d'acide, et simultanément, l'extraction d'eau décroissent avec la température, l'hydratation de la molécule du sel TLAHCl reste constante et proche de une molécule d'eau par molécule de sel. Nous retrouvons le sel monohydraté

contrairement à ce qui se produit dans les diluants aromatiques ou CCl_4 où l'augmentation de la température augmente l'hydratation du sel /22/.

4.2- Zone d'extraction d'acide en excès.

Sur le même système TLA - HCl - cyclohexane - H_2O, l'extraction d'eau est plus importante à des températures plus faibles, tout en suivant le même profil (fig. 75). L'extraction d'acide en excès étant du même ordre de grandeur à ces deux températures, le degré d'hydratation des sels diminue donc avec la température.

5° - Conclusion.

La température est un paramètre important du système, vis-à-vis de l'agrégation et de la démixtion. Celles-ci diminuent quand la température s'élève. Grâce au phénomène d'agitation thermique, l'influence de la température est facile à comprendre (rôle de destruction de l'ordre que représentent les micelles).

La température semble intervenir sur l'extraction de l'acide par l'intermédiaire classique de la chaleur de formation des sels d'amine, et par son influence sur les constantes physiques des diluants qui eux-mêmes influent sur l'extraction. Le comportement de l'eau est beaucoup plus difficile à cerner, et nécessiterait une étude complémentaire. Notons cependant, qu'à toutes les températures étudiées l'eau conserve la même influence sur l'agrégation et la démixtion.

F - CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE.

Ainsi chaque paramètre induit les mêmes effets sur la démixtion et sur l'agrégation. Et dans chacun des systèmes étudiés, l'eau joue le même rôle : On peut dire que l'agrégation et la démixtion sont favorisées :

- par les diluants les moins polaires, et pour les alcanes, par les chaînes les plus longues,
- par le raccourcissement des chaînes droites des amines tertiaires,
- par les anions les plus gros et les moins basiques

$$I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$$

- par la diminution de la température,
- par l'augmentation de la teneur en eau.

Ces influences sont les mêmes en milieu anhydre ou hydraté, et sur les lacunes de salification et d'acide en excès.

La variation d'un paramètre déplace donc l'état d'agrégation de tout le système, et la position des démixtions, dans les systèmes où elles existent, est révélatrice des maxima d'agrégations de systèmes voisins non dédoublés.

Pour les changements d'anions, il faudra cependant être prudent dans la zone d'acide en excès : chacun d'eux générant une coextraction d'eau différente, il y a superposition de deux influences, et les prévisions seront difficiles.

D'autre part, cette liaison étroite entre agrégation et démixtion, pose de nouveau la question de l'application de la loi de la variance. Il semble bien en définitive que les micelles se comportent comme une phase dispersée au sein d'une autre phase, et toute perturbation d'un paramètre modifie les concentrations des phases, donc la forme, la taille et la composition des micelles.

TROISIEME PARTIE

APPROCHE DU MECANISME DE LA DEMIXTION.

A - INTRODUCTION.

Afin de mieux appréhender les mécanismes qui président à la naissance des démixtions, nous allons les représenter par des diagrammes ternaires, toujours plus clairs pour la compréhension des phénomènes. Puis nous étudierons brièvement les systèmes binaires correspondants aux systèmes ternaires pour mieux trouver les corrélations entre les différents éléments des systèmes. Enfin, en reprenant des théories déjà connues nous tenterons de cerner les divers aspects que présentent les milieux étudiés, et les diverses façons d'expliquer les démixtions.

B - REPRESENTATION DES DEMIXTIONS AU MOYEN DES DIAGRAMMES TERNAIRES.

1° - Tracé des diagrammes.

Nous avons tracé les diagrammes ternaires, en fractions molaires, entre les divers constituants des systèmes. Dans le cas d'un milieu anhydre, les espèces en présence, sont, pour la salification, le diluant, l'amine, et le sel d'amine. Lors de l'extraction d'acide en excès, le diluant et le sel d'amine sont encore deux des espèces, mais la troisième est moins bien définie. Nous avons utilisé le sel double, prédominant devant les sels triples (84 % de dinitrate en phase organique par exemple lorsque r = 2 /102/) comme représentant de ces sels multiples.

Dans le cas des milieux hydratés, l'amine et le diluant sont anhydres, les sels sont hydratés, mais nous ignorons quels sont les taux d'hydratation de chaque sel. Aussi avons nous conservé les teneurs en espèces anhydres pour tracer les diagrammes ternaires.

Pour calculer les fractions molaires de chaque espèce dans la solution, nous avons dosé les concentrations totales en acide, amine et eau. Pour un certain nombre de solutions, nous avons effectué le dosage picnométrique du cyclohexane. Ceci nous a permis, d'une part de parvenir aux fractions molaires, d'autre part, de vérifier (à 3 %) sur ces solutions la loi additive suivante :

$\Sigma M_i V_i = 1000$ où M_i est la concentration en moles par litre de l'espèce i, et V_i son volume molaire à 30°C. L'eau de faible volume molaire est négligeable.

Pour les autres solutions, nous avons donc calculé les fractions molaires, sans doser le diluant, mais en faisant intervenir les volumes molaires suivants (trouvés dans la littérature ou mesurés et vérifiés comme indiqué plus haut).

TABLEAU IX

Valeurs des volumes molaires à 30°C.

Cyclohexane	109 $cm^3.M^{-1}$ (108 $cm^3.M^{-1}$ à 20°C)
Hexane	131 $cm^3.M^{-1}$
T_nOA pure	441 $cm^3.M^{-1}$ /16/
T_nOA HNO_3	449 $cm^3.M^{-1}$ /16/
T_nOA HCl	442 $cm^3.M^{-1}$ (424 $cm^3.M^{-1}$ à 20°C /92/)
T_nOA 2 HCl	482 $cm^3.M^{-1}$

Nous avons pu ainsi tracer les diagrammes ternaires suivants :

$r<1$:
- T_nOA - cyclohexane - T_nOA HCl anhydre et hydraté (fig. 76)
- T_nOA - hexane - T_nOA HCl anhydre et hydraté (fig. 77)
- T_nOA - cyclohexane - T_nOA HNO_3 anhydre et hydraté (fig. 78)

$r>1$:
- T_nOA HCl - cyclohexane - T_nOA 2 HCl hydraté (fig. 79)
- T_nOA HCl - hexane - T_nOA 2 HCl anhydre et hydraté (" 80)
- T_nOA HNO_3 - cyclohexane - T_nOA 2 HNO_3 hydraté (fig. 81)

Nous n'avons pas tracé de diagramme mettant en jeu un changement d'amine, qui aurait été très comparable à celui obtenu par un changement de diluant.

Dans les deux diagrammes où les solutions cristallisent (systèmes anhydres $r<1$, contenant l'espèce T_nOA HCl cristallisée (fig. 76 et 77), nous avons réchauffé les phases organiques, afin de représenter la démixtion . Les limites que nous indiquons , sont donc légèrement inférieures à ce qu'elles seraient si la cristallisation ne venait interférer avec le

dédoublement. En effet, une augmentation de température réduit le domaine de démixtion.

A titre d'exemple, nous avons tracé (fig. 82) le diagramme ternaire à 30°C pour le système cyclohexane - T_nOA - T_nOA HCl anhydre. Nous remarquons que lorsque l'on atteint la zone où le sel cristallise, celui-ci se forme, le liquide en équilibre se dédouble ou non selon que son point représentatif se trouve dans la zone de démixtion ou non /105/.

2° - Similitudes des diagrammes.

Remarquons que les diagrammes relatifs à la zone de salification sont comparables et peuvent se ramener à un type unique de démixtion. Il en est de même des diagrammes relatifs à la zone d'acide en excès.

2.1- Dans le cas où $r < 1$ (fig. 76-77-78).

La démixtion couvre toute l'étendue du diagramme. La courbe représentant la phase légère est proche de la droite joignant les sommets diluants - T_nOA ; la courbe représentant la phase lourde est assez éloignée de la droite diluant - sel d'amine, mais s'en rapproche beaucoup dans les régions riches en diluants (cas de HCl - cyclohexane) et peut même la couper (cas de HNO_3 ou de l'hexane). Ceci est vrai autant pour le milieu anhydre que pour le milieu hydraté.

D'autre part, nous constatons :

- que l'eau a beaucoup plus d'influence sur la phase lourde qui contient le sel (espèce hydratée), que sur la phase légère qui contient l'amine (espèce anhydre), et que son absence améliore la solubilité du sel dans l'amine (réduction de lacune de près de 50 % dans le cas de l'hexane , fig. 77),

- que les droites de conjugaisons sont inclinées, révèlant la non miscibilité de l'amine avec le sel simple, et la mauvaise solubilité du sel dans le diluant.

On retrouve, dans le cas de l'extraction sans diluant, pour T_nOA - HCl, les résultats de A.V. Nikolaev /45/. Une phase légère contenant de l'amine à peu près pure, et une phase lourde formée de sel d'amine hydraté, sont en équilibre avec une phase aqueuse qui est de l'eau pratiquement pure (moins de 3.10^{-3} N en acide).

2.2- Dans le cas où r> 1 (fig. 79-80-81).

La démixtion est limitée à la partie riche en diluant. Si l'on enrichit la solution en sel simple ou en sel double, les deux phases se remélangent (dès que les sels occupent environ la moitié du volume). La courbe représentant la phase légère est confinée au voisinage du sommet représentant le diluant, la courbe représentant la phase lourde occupe le milieu du diagramme et le traverse, pendant que la teneur en diluant varie peu.

Ces deux courbes peuvent ou non couper les droites représentant les systèmes binaires. C'est-à-dire qu'il peut ou non exister des immiscibilités dans les systèmes binaires (cas de l'hexane par exemple).

Enfin lorsque l'on va du sel simple au sel double, ces courbes peuvent ou non s'écarter. Il semble d'après ce que nous avons pu voir, lors de l'étude des changements d'anions, que seuls HCl et peut être HI, par l'intermédiaire de leur type d'extraction de l'eau, permettent le rapprochement des deux courbes. Mais le comportement de certains sels doubles n'empêche pas les similitudes entre les lacunes d'acide en excès.

Nous remarquons :

- que l'absence d'eau réduit fortement la lacune (cas de l'hexane), et peut conduire à sa suppression (cas de HCl ou HNO_3 dans le cyclohexane). L'eau a plus d'influence sur la phase lourde qui contient les espèces hydratées que sur la phase légère qui contient le diluant anhydre (réduction de lacune de 65 % pour l'hexane, fig. 80);

- que les droites de conjugaisons sont alignées avec le sommet représentant le diluant, révélant ainsi la non miscibilité du diluant avec le sel simple et les sels multiples, solubles entre eux.

3° - Conclusion.

Ainsi, si la démixtion est bien révélatrice de l'agrégation, comme nous avons tenté de le montrer précédemment, ces diagrammes ternaires permettent de vérifier les expériences de cryométrie, viscosimétrie et conductimétrie réalisées par Fomin et Potapova /18/, confirmées par d'autres auteurs /19-91-102/, mais contestées /16/. Ils ont, en effet, mesuré des nombres d'agrégation plus importants pour les sels doubles que pour les sels simples, et un maximum d'agrégation lorsque l'on enrichit les solutions en sels simples ou doubles. De notre côté, nous constatons (fig. 80 et 81) que les immiscibilités sont plus vastes le long de la droite diluant - sel double que le long de la droite diluant - sel simple (même dans le cas de HCl), et qu'elles disparaissent si l'on enrichit suffisamment les solutions en sel simple ou double.

Ces deux lacunes obtenues pour $r < 1$ et $r > 1$, semblent très différentes. Nous pouvons, cependant, remarquer que, dans l'une comme dans l'autre, la phase lourde contient les constituants les plus polaires, sans doute sous forme micellaire, et avec inclusion d'eau, la phase légère les constituants très peu polaires et anhydres.

Pourtant, les immiscibilités en systèmes binaires (sels-diluant et sel-amine) que nous avonsdétectées grâce à la direction des droites de conjugaisons, doivent être confirmées. C'est ce que nous allons faire dans la suite de notre étude, avant d'envisager les hétérogénéités de structure ou de polarité.

C - ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES.

1° - Introduction.

Nous avons étudié tous les systèmes binaires inclus dans les deux systèmes ternaires du milieu anhydre - T_nOA - cyclohexane - HCl . En effet, nous voulions confirmer les immiscibilités manifestes ou latentes de ces systèmes. Pour cela, nous avons effectué des mélanges dans toutes les proportions et nous avons tracé les courbes de cristallisation.

2° - Etude des systèmes binaires.

2.1 - Système T_nOA - cyclohexane.

- Température de cristallisation du cyclohexane 6°5 (Handbook)
- Température de cristallisation de la tri-n-octylamine - 34°6/106/

Ce système a déjà été étudié en 1944, par Ralston-Hoerr et Du Brow /106/. Nous avons reporté leurs résultats sur la fig. 83. Le système ne présente aucune particularité, l'eutectique se situant à 47 % (en poids) ou 17 % (en fraction molaire) d'amine, et à - 46°5C. Le cyclohexane reste donc le diluant jusqu'à ces concentrations.

L'application de la loi de Raoult aux faibles concentrations, permet de déterminer approximativement la constante cryométrique relative au cyclohexane :

$$K \simeq 22\,000 \text{ g °C.M}^{-1} \text{ dans } \Delta\Theta = K \frac{C}{M}$$

(avec $\Delta\Theta$, abaissement de température en °C, C concentration en soluté en g/g, et M, masse molaire du soluté en grammes par mole).

2.2- Système T_nOA HCl - cyclohexane.

Température de cristallisation de T_nOA HCl = 71°C (déterminée expérimentalement). Le sel anhydre T_nOA HCl est thermiquement stable, au moins jusqu'à son point de fusion /107-108/. La courbe de cristallisation du système T_nOA HCl - cyclohexane (fig. 84) présente un eutectique à 0,8 % en poids de sel et à 6°3 C, et un point de transition très imprécis aux environs de 50 % en poids de sel et à 26°5 C (respectivement 0,2 % et 16 à 20 % en fraction molaire de sel).

Dans la zone proche du diluant, le calcul cryoscopique conduit à des masses molaires de l'ordre de 400 à 500 grammes, soit à un nombre d'agrégation de un environ. Aux très faibles concentrations, avant l'eutectique, l'agrégation n'a donc pas débuté. Mais l'introduction du sel polaire, modifie suffisamment le système pour que l'eutectique indique un changement. On ne peut plus véritablement considérer le cyclohexane comme le diluant.

La forme de la courbe de cristallisation qui enregistre un énorme accroissement de solubilité pour une très faible augmentation de température (entre 15°C et 25°C) s'apparente au phénomène de Krafft /80/ pour les savons. Dans le cas des savons dans l'eau, la solubilité croît lentement jusqu'au moment où la micellarisation se produit. A ce moment-là, l'énergie de transfert pour passer du solide à la micelle a une valeur bien moindre que celle qui est nécessaire pour passer du solide au liquide, et la solubilité augmente subitement. En effet, le fait essentiel de la dissolution est le relâchement des liens qui unissent les molécules d'un corps solide, sous l'action des forces qui émanent des molécules de solvant. Pour les molécules qui participent aux micelles, ces liens ne sont pas complètement relachés. D'ailleurs dans le cas des amines secondaires, Kertes, par analyse aux rayons X, a pu parler des micelles quasi cristallines /78 - 109/,

et rien n'interdit de penser qu'un phénomène analogue au phénomène de Krafft puisse se produire dans nos solutions. Cependant, la micellarisation s'y effectue par paliers, nous l'avons déjà montré, et l'augmentation de solubilité est alors d'autant plus grande, que le pourcentage de molécules de sel sous forme de micelles est plus élevé. Ceci explique la forme incurvée de la courbe de cristallisation entre l'eutectique et le point de transition, et situe la zone d'existence des micelles à cette région.

Une fois passé le point de transition, nous nous trouvons dans un milieu de sels fondus, et l'agrégation décroît /110/.

2.3- Système T_nOA - T_nOA HCl.

Ce système présente une grande zone d'immiscibilité, de 2 % à 68 % en poids de T_nOA HCl (soit 2 % à 64 % en fonction molaire) (fig. 85). Le sel d'amine fondu, milieu polaire, dissous un peu d'amine libre, malgré la disparité de moment dipolaire et de polarisabilité. L'amine ne dissout pratiquement pas de sel. Les travaux effectués en solutions, qui ne décelaient aucune interaction entre l'amine et le sel d'amine se voient ainsi confirmées /16-59-77, et nos études/.

2.4- Système T_nOA 2 HCl - cyclohexane.

Température de cristallisation de T_nOA 2HCl inférieure à - 80°C (déterminée expérimentalement).

Il faut d'abord remarquer que le sel double d'amine, correspond au rapport 2 entre l'acide et l'amine, mais contient sans doute un peu de sel simple et un peu de sel triple. La courbe de la figure 86 permet de détecter une immiscibilité entre le sel double et le cyclohexane, de 1 % à 22 % en poids de sel (de 0,5 à 5 % en fraction molaire), suivie d'une augmentation brutale de solubilité pour une faible variation de température

jusqu'à 45 à 50 % en poids de sel (environ 11 % en fraction molaire).

Nous avons pu montrer, par diffusion de la lumière, l'existence de micelles dans des solutions de sel double. La forme de la courbe de cristallisation, avec sa zone d'immiscibilité suivie d'une zone comparable à celle obtenue pour un phénomène de Krafft confirme la micellarisation des solutions.

Le système cyclohexane - sel double est donc très comparable au système cyclohexane - sel simple, bien que la zone de démixtion latente (c'est-à-dire la zone d'existence des micelles) soit complétée, dans ce système, par une zone d'immiscibilité manifeste.

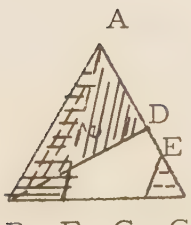
Une fois passé le point où disparaissent les micelles (50 % en poids , 0°C) la courbe de cristallisation reprend une pente régulière, et l'on se trouve en milieu sel fondu.

2.5- Système T_nOA HCl - T_nOA 2 HCl.

La courbe de cristallisation (fig. 87) de ce système est très simple. Les deux sels sont entièrement miscibles entre eux et forment une solution solide.

3°- Passage des systèmes binaires aux systèmes ternaires.

3.1- Principe de la détermination des zones de démixtion.



Considérons un système ternaire formé de trois constituants A, B et C tels que A et B forment une solution simple (courbe de cristallisation présentant un eutectique ou solution solide). Les systèmes B-C et A-C présentent des immiscibilités

en FG et DE. Dans le diagramme ternaire, le lieu des points tels que le rapport des fractions molaires en B et en C soit constant et égal à $\frac{FC}{FB}$ est la droite AF. Le constituant A est entièrement miscible à B. Admettons que son addition, dans les zones où B joue le rôle de diluant n'interfère pas sur le système BC, la zone AFB ne présentera pas de démixtion.

De la même façon, la zone ADB sera exempte de démixtion. Au voisinage du sommet C, les deux systèmes binaires AC et BC présentent des immiscibilités. En E, nous sommes à la limite de la démixtion du système binaire AC, et aussi du système ternaire. De la même façon, G est le point limite de la démixtion. Si nous cherchons le lieu des points tels que la quantité totale de C se divise en deux quantités C_a et C_b, telles que $\frac{C_a}{a} = \frac{AE}{CE}$ et $\frac{C_b}{b} = \frac{GB}{GC}$ (a et b sont les teneurs en A et B), ce lieu est la droite EG.

Ainsi, si l'on admet que le système ternaire est la réunion de deux systèmes binaires qui n'interagissent pas entre eux, la zone CEG ne doit pas présenter de démixtion.

Cette hypothèse n'est pas rigoureuse, pas plus que celle émise plus haut, mais elles permettent toutes deux de donner les limites des zones où l'on peut rencontrer la démixtion. La zone FHDEG est la zone privilégiée pour les dédoublements.

3.2- La lacune $r < 1$.

Pour la lacune de salification, le constituant C est le sel d'amine. En effet dans le système diluant - T_nOA, les constituants sont miscibles en toutes proportions, le système T_nOA - T_nOA HCl présente une immiscibilité manifeste, le système T_nOA HCl - diluant présente une immiscibilité manifeste (cas de l'hexane) ou latente (cas du cyclohexane).

Sur la figure 88 nous avons tracé en regard du diagramme ternaire

T_nOA - T_nOA HCl - cyclohexane, les courbes de cristallisation (en fraction molaire) des systèmes binaires correspondants. Puis, à partir de ces courbes, nous avons tracé la zone de probabilité de présence de la démixtion, en considérant la zone microhétérogène (de 0,2 % à 17 %) du système binaire T_nOA HCl - cyclohexane , comme une zone d'immiscibilité.

Nous voyons que la démixtion s'inscrit dans le domaine défini, la phase légère étant très proche de la frontière. Nous pouvons remarquer, que l'influence de l'immiscibilité latente du système cyclohexane - T_nOA HCl est négligeable, ce qui correspond bien aux résultats de Krupatkin et Rozhentsova, qui ont montré, sur de nombreux systèmes, qu'une immiscibilité latente binaire, ne se traduisait par une région d'immiscibilité vraie dans un système à trois composants que si l'un au moins des constituants du système binaire formait un composé avec le troisième constituant /111/. Par contre, dans les systèmes où le sel et le diluant ne sont pas solubles en toutes proportions (hexane - T_nOA HCl par exemple), le tracé du domaine de démixtion permet de comprendre la forme incurvée des courbes binodales qui vont couper l'axe r = 1.

3.3- La lacune r > 1.

Pour la lacune d'acide en excès, le constituant C est le cyclohexane, le système sel simple - sel double étant une solution solide.

Sur la figure 89, nous avons tracé le diagramme ternaire et les courbes de cristallisation du système cyclohexane - T_nOA HCl - $T_nOA2HCl$. Comme il n'y a pas de lacune en milieu anhydre dans ce système, nous avons comparé le tracé de la zone privilégiée de démixtion à la lacune obtenue en milieu hydraté. Le passage du milieu anhydre au milieu hydraté est en effet révélateur des immiscibilités latentes du milieu anhydre. Mais il faut alors définir le tracé de la zone privilégiée de démixtion à partir des immiscibilités latentes des systèmes binaires : de l'eutectique au point de transition pour le système sel simple - diluant, de la démixtion au point

de transition pour le système diluant - sel double. (Et ce d'autant plus que la formation de micelles mixtes sel simple - sel double, peut jouer le rôle de composé entre espèces et être révélateur de démixtions /111/). Remarquons que dans ces conditions la démixtion se situe dans la zone prévue et que la phase légère est très proche de la frontière.

4° - Conclusion.

Ainsi, les courbes de cristallisation, qui confirment le comportement des systèmes binaires, permettent de prévoir les démixtions qui apparaîtront dans les systèmes ternaires ou du moins, de distinguer les zones où une démixtion peut apparaître de celles où aucune démixtion ne peut se produire.

Les solutions sont capables de former des micelles et les immiscibilités passent par des formations d'agrégats. C'est pourquoi les domaines d'immiscibilités tracés à partir des courbes de cristallisation sont plus vastes que les démixtions, car nous y avons inclus toutes les zones de microhétérogénéité, c'est-à-dire celles où la micellarisation se produit, et permet par autosolvatation une stabilisation des solutions. D'ailleurs, les phases légères sont toujours très proches du tracé des zones de démixtions ; car nous l'avons vu, elles représentent des solubilités limites, et l'immiscibilité, dans leur cas, ne passe pas par une période d'agrégation. La présence d'eau accroît les démixtions, et il faudrait examiner les courbes de cristallisation des systèmes binaires hydratés pour pouvoir tracer les zones d'hétérogénéité possible des systèmes ternaires hydratés.

Remarquons enfin que lorsque le système ternaire est suffisamment instable pour que les immiscibilités diluant - sels existent (cas de : hexane - T_nOA - HCl ; fig. 77 et 80 par exemple), il est très net que les deux lacunes $r<1$ et $r>1$ appartiennent au même type d'immiscibilité engendré par deux immiscibilités binaires. Mais les rôles joués par les diverses espèces varient : Pour $r<1$, c'est T_nOA HCl l'espèce immiscible

aux deux autres (T_nOA et Hexane), pour $r > 1$, c'est l'hexane qui est immiscible aux deux autres espèces (T_nOA HCl et T_nOA 2 HCl).

De plus l'ampleur et la position des lacunes varient : Une toute petite quantité de sels dans l'hexane provoque la démixtion pour $r > 1$, alors qu'il faut beaucoup plus d'hexane ou d'amine dans le sel pour dédoubler la solution quand $r < 1$. Et la lacune disparaît plus vite lorsque la solution s'appauvrit en hexane pour $r > 1$ que lorsqu'elle s'appauvrit en T_nOA HCl pour $r < 1$.

D - APPROCHE DES CAUSES DU DEDOUBLEMENT.

1° - Importance des forces de VAN DER WAALS.

Nous avons vu que les immiscibilités ternaires étaient liées aux immiscibilités binaires. Mais quelles sont les causes de ces dernières ?

Dans les systèmes où il n'y a pas d'interactions spécifiques entre diluant et soluté, la cohésion entre les molécules est assurée par les forces de Van der Waals /93-112/ qui déterminent les énergies entre dipoles :

permanent - permanent : $E = -\frac{2}{3}\frac{1}{r^6}\frac{\mu^4}{kT}$ (Keesom)

permanent - induit : $E = -\frac{2\alpha}{r^6}\mu^2$ (Debye)

induit - induit : $E = -\frac{3}{4} I \frac{\alpha^2}{r^6}$ (London)

Dans ces équations, r est la distance d'interaction, α est la polarisabilité, μ le moment dipolaire permanent, I le potentiel d'ionisation, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Ces forces de Van der Waals jouent un faible rôle dans la formation de composés chimiques stables, mais un rôle déterminant pour l'estimation de nombreuses grandeurs caractéristiques d'une substance, par exemple la volatilité, la solubilité, la plasticité, la viscosité, la tension superficielle, la miscibilité avec d'autres substances. De la même façon leur rôle est considérable dans la chimie des colloïdes et la chimie des

phénomènes de surfaces /113-114/.

D'autre part, lorsque l'on envisage le problème de la miscibilité des liquides, il faut considérer les effets thermiques qui apparaissent pendant le mélange, en particulier la chaleur de dilution. Cette quantité est la différence entre l'énergie de cohésion du mélange et celle des deux constituants pris individuellement. La miscibilité est d'autant meilleure que cette quantité est plus faible.

Rappelons que l'énergie cohésive (U) d'un liquide non associé résulte de l'ensemble des interactions de Van der Waals, que l'interaction moléculaire est caractérisée par l'énergie cohésive spécifique (ou densité de cohésion) $\frac{U}{V}$ (où V est le volume molaire) ou par le paramètre de solubilité $\delta = \sqrt{\frac{U}{V}}$. (U est égale à la chaleur molaire de vaporisation à volume constant).

En général on peut dire que des composés similaires sont miscibles entre-eux . (Par composés similaires, on entend des composés pour lesquels la cohésion provient du même type d'interaction). La miscibilité diminue si la différence entre les cohésions spécifiques s'accroît.

Ainsi la solubilité de deux liquides sera bonne si les valeurs de leurs paramètres de solubilité δ sont voisines, et si les interactions au sein de chacun d'eux sont de même type, c'est-à-dire si les valeurs de $\frac{\mu 2}{V}$, $\frac{\alpha}{V}$ et V sont voisines.

Dans le cas des solides, ceux-ci sont d'autant plus solubles que leur température de fusion est plus basse. Ensuite leur solubilité dépend des mêmes facteurs que la miscibilité, les interactions à prendre en compte étant les mêmes dans les deux cas.

Dans les solutions que nous étudions, les diverses espèces en présence peuvent être caractérisées par leurs paramètres de solubilité (δ), leur polarisabilité (α), leur moment dipolaire (μ), leur volume molaire

(V) et leur température de fusion. La comparaison des valeurs de ces paramètres dans les divers systèmes binaires doit permettre de retrouver les immiscibilités expérimentales (Tableau X).

Nous constatons que l'amine et le diluant ont des caractéristiques assez voisines, et leur solubilité , en toutes proportions, n'est pas étonnante.

Entre l'amine et le sel, de volume molaire voisin, la différence est grande entre les valeurs de μ et δ . De la même façon le sel et le diluant présentent des écarts importants pour tous les paramètres. Il n'est donc pas étonnant que les deux systèmes binaires correspondants possèdent des zones d'immiscibilité manifestes ou latentes.

Kertes /94/ a étudié les paramètres de solubilité des amines (sous forme base) primaires, secondaires ou tertiaires, à partir de leur chaleur de vaporisation et de leur solubilité dans les diluants organiques non polaires. Le bon accord entre les deux méthodes lui a permis de conclure à la validité de la théorie des solutions régulières pour de tels systèmes. Il a ensuite mesuré les valeurs des paramètres de solubilité des sels d'amines et a calculé leur coefficient d'activité dans un grand nombre de solvants en supposant que les concepts des solutions régulières pouvaient s'y appliquer. L'écart à l'idéalité de ces systèmes lui a alors permis de retrouver de nombreux résultats relatifs à l'agrégation des sels d'amine /78-92-115-116-117-118/.

Sans aucun doute, des études similaires permettraient de relier les paramètres de solubilité à la formation d'agrégats de plus en plus gros et à l'apparition d'une démixtion.

2° - L'aspect colloïdal.

Nous avons vu que les molécules de sel d'amine sont constituées

TABLEAU X

Valeurs de quelques paramètres caractérisant le système T_nOA - cyclohexane - T_nOA HCl.

	μ en Debye $1D = 10^{-18}$ e.s.u.cm	$\alpha \times 10^{25}$ en cm^3.	$V = \frac{M}{d}$ en cm^3/M	δ $(Cal.M^{-1})^{1/2}cm^{-3/2}$	$\frac{\mu 2}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$	ε	masse molaire $(g.M^{-1})$	densité d	t° de fusion (°C)
cyclo-hexane	0 /81/	108,7/122/	108,1 (calculé)	8,20 /112/ 8,60 /20/ diluants utilisés 7 à 9 /20/	0	$1,008.10^{-25}$ (calculé)	2,023 à 20°C /81/ 2,02 /5/ 2,020 à 25°C /122/	84,156 /81/	0,77855 à 20°C /81/ 0,76928 à 30°C /22/	6°5 (handbook)
T_nOA	0,277 (dans benzène /119/ 0,82 (vapeur)/120/ 0,75 (hexane)/120/ 0,79 (benzène)/120/ 0,90 (benzène)/120/	$\simeq$ 508 calculé pour : $\mu = 0,8.10^{-18}$, t° = 25 °C, V = 440 cm^3/M	431,3 à 20°C (calculé) {440 (dans le dodécane) 435 (octane) 441 (xylène) de 20 à 25° /24/	7,6 /94/	$1,45.10^{-39}$ (calculé pour : $\mu = 0,8.10^{-18}$, V = 440	$1,15.10^{-25}$ (calculé)	2,4191 à 25°C /120/	353,68	0,82 à 20°C	- 34°6 /106/
T_nOAHCl	8 à 9 /121/ pour des diluants de faible ε et non ionisants TLAHCl=7,6/115/ TBAHCl=7,2/ 14/ TLAHCl=7,8/118/	TLAHCl= 710/115/ dans le benzène	424 à 25°C /92/	10,6 dans n-heptane /92/ (sel d'amine tertiaire : 10 à 14) /20/	115.10^{-39} si $\mu = 7.10^{-18}$			$\simeq$ 390		71°C (déterminé)

d'une partie hydrophile et d'une partie lipophile. Cette particularité, jointe aux conditions de polarité du milieu, permet le regroupement de ces molécules en micelles. La démixtion, à ce moment-là, n'est plus un simple phénomène d'immiscibilité du type eau - phénol dans lequel une phase est une solution dans le phénol, et l'autre une solution dans l'eau. Ainsi, par exemple, dans la démixtion entre le sel T_nOA HCl et l'hexane, l'hexane semble être le diluant des deux phases quand l'on se réfère au pourcentage de chaque constituant. Nous avons vu que l'introduction de sel modifie les propriétés du diluant, et que le milieu formé par le sel et le diluant est nouveau, et n'est comparable, ni au diluant, ni au sel fondu (étude des courbes de cristallisation, position de l'eutectique).

Ce phénomène a été très étudié aux environs des années 50, sous le nom de coacervation /8-84-123-124-125-126-130/, surtout en milieu aqueux, et avec addition d'ions qui permettent la formation d'une couche double autour des micelles. Pourtant, quelques études sur les colloïdes, non ionisés, et dans les milieux organiques, ont permis de généraliser ce phénomène de coacervation.

Ainsi, la démixtion, issue de paramètres thermodynamiques qui mériteraient d'être mieux étudiés, passe par une agrégation de certaines espèces, qui permet de retarder le dédoublement. En créant des milieux micellaires microhétérogènes, les sels, en effet, peuvent s'autosolvater. Cette agrégation, compliquera énormément l'étude mathématique et les calculs d'énergie de cohésion, à cause de la succession d'équilibres conduisant du monomère à la micelle prête à se séparer du liquide d'équilibre.

CONCLUSION GENERALE

Les études que nous avons effectuées nous permettent de mieux comprendre l'évolution d'une solution d'amine qui se charge d'acide :

Les sels d'amine sont des espèces polaires, et capables de former des micelles en milieu organique, car elles présentent une partie lipophile et une partie hydrophile. Ils sont en général mal solubles dans des diluants de très faible constante diélectrique et non polaires, et quasiment immiscibles à l'amine libre.

L'amine et le diluant, non polaires, sont entièrement miscibles l'un dans l'autre. Lorsque l'amine se transforme en sel, en extrayant de l'acide de la phase aqueuse, les disparités de polarité entre les molécules de diluant, d'amine et de sel conduisent ces dernières à se regrouper. Au fur et à mesure de l'extraction de l'acide, les micelles ainsi formées deviennent plus nombreuses et grossissent jusqu'à provoquer le dédoublement de la phase organique. Les molécules de diluant qui se trouvent au voisinage des micelles fortement agrégées sont prises dans leur couche de solvatation, et suivent les agrégats lors de la démixtion : cet ensemble micelles-diluant forme la phase lourde ; la phase légère constituée d'amine et de diluant ne contient pas de micelles.

Lorsque l'amine est totalement convertie en sel, la démixtion s'atténue et peut disparaître, car le diluant sert uniquement à former un milieu continu dans lequel se trouvent les micelles et n'a plus à jouer un double rôle de solvatation envers l'amine et envers les micelles de sel (Ces deux dernières espèces, de caractéristiques très différentes sont en effet quasi immiscibles). Le dédoublement de la phase organique ne contenant que le sel simple d'amine dépend des caractéristiques du sel et du diluant utilisé. Mais, dans tous les cas, la solution de sel d'amine présente un minimum d'agrégation (ou de démixtion) par rapport aux solutions de même

teneur totale en amine et pour lesquelles, soit l'amine n'est pas entièrement salifiée, soit l'extraction d'acide en excès a débuté.

Puis, lorsque l'extraction continue, une certaine quantité d'acide en excès passe en solution organique. Les agrégats mixtes entre le sel simple et les sels multiples sont plus gros et leur noyau est plus lourd et plus polaire à cause de la présence de la seconde molécule d'acide. Si la démixtion avait disparu au moment où la solution était constituée de sel simple et de diluant, elle peut réapparaître. Dans tous les cas l'agrégation (ou la démixtion) s'accentue au fur et à mesure que la solution se charge en acide en excès. Lorsqu'il y a dédoublement, la phase lourde est constituée par les micelles de sel entourées de molécules de diluant (sans doute influencées par le champ électrique des micelles), la phase légère représente la solubilité des sels d'amine, en tant que monomères, dans le diluant.

Ce schéma est confirmé par le comportement des systèmes anhydres ou hydratés lorsque la quantité d'acide en excès extraite n'est pas trop importante. En effet, dans toute la zone où le rapport acide/amine est inférieur à 1,5, tous les systèmes étudiés obéissent à cette évolution ; dans le cas des systèmes hydratés, bien que l'eau soit un paramètre important du système et accentue fortement l'agrégation, les coextractions d'eau sont comparables et proportionnelles aux taux d'acide.

Dans les domaines de forte extraction d'acide en excès, une étude de la démixtion, pour divers acides, en milieu anhydre, permettrait de dégager l'influence propre de l'acide en excès. En effet, dans les systèmes hydratés, deux phénomènes au moins interfèrent, qui perturbent l'évolution naturelle du schéma énoncé plus haut;

D'abord la coextraction d'eau, spécifique de chaque anion à ces teneurs en acide et dont l'influence serait éliminée dans l'étude des systèmes anhydres ; ensuite la nature de l'anion extrait à partir des phases aqueuses en équilibre et ses liaisons en phase organique. Ainsi, si la seconde

molécule d'acide en excès est souvent liée à la première par liaison hydrogène de façon très comparable à la liaison de l'eau, et joue sur l'agrégation le même rôle que l'eau (c'est-à-dire l'accentue), il existe des acides comme HCl, capables de former aux grandes concentrations, des ions condensés (HCl_2^-) qui ont on comportement voisin des ions simples (Cl^-). C'est ainsi que dans le cas de T_nOA - hexane - HCl, par exemple, la lacune d'acide en excès anhydre se referme lorsque l'on passe du mélange diluant - sel simple - sel double (avec la deuxième molécule d'HCl liée par liaison H), au mélange diluant - sel double (dans lequel l'ion est HCl_2^-).

C'est pourquoi il ne semble pas y avoir de schéma général pour l'évolution des démixtions aux fortes acidités.

Les divers paramètres étudiés, nature du diluant, de l'amine, de l'anion, température, présence d'eau, restreignent ou accentuent les lacunes de la même façon à travers tous les systèmes et nous avons pu lier un effet à un sens de leur variation. Le cas d'un changement d'anion est le plus délicat car il provoque une variation importante des teneurs en eau dont il faudrait pouvoir tenir un compte exact avant de dégager l'influence propre de l'anion. Notons que les variations des autres paramètres induisent aussi des variations des teneurs en eau.

C'est pourquoi la référence aux systèmes anhydres est intéressante ; elle permet de s'affranchir d'un paramètre (l'eau) rarement pris en compte, qui varie toujours lorsque l'on étudie l'influence d'un autre paramètre sur l'agrégation ou la démixtion des sels d'amine, et perturbe les résultats.

Nous avons pu voir, au cours de cette étude, que ces perturbations n'étaient en général pas suffisantes pour inverser ou même modifier sensiblement les résultats qualitatifs mais toute approche quantitative et prévisionnelle des phénomènes par des voies thermodynamiques devra en tenir compte.

ANNEXE EXPERIMENTALE

1° - Extractions.

1.1- Extractions liquide-liquide.

L'équilibre des solutions a été réalisé par agitation des phases aqueuse et organique dans des pots thermostatés à 30°C ± 0,1. L'opération est poursuivie pendant au moins une heure. La décantation s'effectue à l'intérieur des pots (sans centrifugation), les compositions des deux phases organiques étant sensibles à la température.

1.2- Extractions liquide-gaz (fig. 90)

Le réacteur R (1960 cm^3 de volume avec ses tubulures), thermostatée par immersion dans un bain à 30°C, contient la phase organique de volume faible devant celui du réacteur, et la phase gazeuse, toutes deux agitées. Il est relié, pendant la durée de l'extraction au manomètre à mercure M_1, qui permet de contrôler la valeur de la pression. Cette dernière est maintenue égale à la pression atmosphérique (manomètre M'_1) par adjonction d'azote.

Avant l'expérience, le réacteur, vidé grâce à une pompe à vide est rempli plusieurs fois d'azote désoxygéné et déshydraté afin d'éliminer l'air hydraté restant dans les tubulures et le corps du réacteur. Après avoir fait une dernière fois le vide, on introduit une pression partielle d'azote largement inférieure à la pression atmosphérique.

La chaîne d'admission de HCl gazeux et sec, se compose d'une bouteille munie de deux vannes spéciales pour HCl (fournies par les établissements Billault), et suivies d'une boîte de détente en acier inoxydable branchée sur un manomètre de précision (Fournier 0-50 bars). L'ensemble

fait office d'étage basse pression d'un détendeur. A la suite de cette boîte, un robinet de fuite à soufflet pour microdébit (de la maison Socomeco) commande l'admission du chlorure d'hydrogène dans un ballon de faible volume, que l'on peut isoler du reste de la chaîne, et qui est relié à un manomètre à mercure M_2. (L'ensemble ballon et tubulure utile du manomètre représente un volume de 281 cm^3). Après lecture de la pression dans le ballon, le gaz est piégé dans le réacteur en dépression par rapport au ballon. La connaissance de la différence des pressions avant et après injection, du volume du ballon et de la température permet de connaître le volume de chlorure d'hydrogène injecté dans le réacteur à 30°C (en assimilant HCl à un gaz parfait).

On complète alors le mélange azote - HCl du réacteur, par de l'azote jusqu'à atteindre une pression proche de la pression atmosphérique. On injecte ensuite la solution d'amine, à l'aide d'une seringue à travers le bouchon B. Enfin on complète par de l'azote pour obtenir une pression égale à la pression atmosphérique, et on conserve cette valeur de la pression tout au long de la réaction par des réajustements à l'azote.

Une fois la réaction terminée, l'amine salifiée est aspirée par le capillaire C dans un flacon F en légère dépression, et conservée à l'abri de l'humidité en complétant le volume du flacon par de l'azote.

Le dosage de la phase gazeuse d'équilibre peut être effectué en dosant une solution d'eau ou de soude étalonée qui a absorbé l'acide restant par barbotage. Cette opération, assez délicate, a été réalisée pour quelques extractions afin de vérifier les bilans d'acide.

Nous avons déterminé la cinétique de la réaction liquide-gaz. La salification de l'amine est très rapide (la baisse de pression du manomètre M_1, consécutive à la disparition du chlorure d'hydrogène, se produit en grande partie pendant l'injection de l'amine). Des prélèvements au cours du temps ont montré qu'un temps de réaction d'une demi-heure était très suffisant.

Lorsque ni l'amine, ni le diluant injectés ne sont déshydratés, les phases organiques acidifiées ne présentent jamais de teneur en eau supérieure à 0,005 $M.l^{-1}$.

2° - Réactifs utilisés.

2.1- Amines tertiaires.

Nous avons utilisé la trilaurylamine ou tridodecylamine (TLA) de qualité nucléaire fournie par les Etablissements Rhône-Poulenc (98 % au moins de molécules $[(n\text{-}C_{12}H_{25})_3N]$).

La tri-n-octylamine (T_nOA) et la tri-n-heptylamine (T_nHpA) proviennent des Etablissements Eastman Kodak.

La tri-n-hexylamine (T_nH_xA) et la tri-n-butylamine (T_nBA) sont fournies par les Etablissements Schuchardt.

La tri-iso-octylamine (T_iOA) produit BDH est vraisemblablement la tri(ethyl 2 hexyl)amine.

Nous avons vérifié l'absence d'amine secondaire par un test colorimétrique à l'aide de l'acide bromophénol phtaléine magenta E (B.P.M). Rouge en l'absence d'amine secondaire, la prise d'essai vire au bleu en sa présence et est saturée au delà de 1,6 % d'amine secondaire. Lorsque les solutions le nécessitaient, nous les avons traitées en adsorbant l'amine secondaire grâce à de la terre activée "ACTISIL" TS (fournie par la Société Française des Glycérines) pendant 30 minutes avec 5 % de terre en poids pour une solution 20 % en amine /127/.

2.2- Diluants.

Nous avons utilisé le xylène Prolabo (R.P) (mélange d'isomères à forte proportion de m-xylène), le cyclohexane Prolabo (R.P) pour

spectrophotométrie dans l'ultraviolet, l'hexane Prolabo (R.P) pour spectrophotométrie dans l'ultraviolet, le nonane Eastman Kodak, le tétradécane Eastman Kodak et l'hexadécane Eastman Kodak. Le dodécane technique Progil a été distillé afin d'éliminer les alcanes légers et lourds, ainsi que l'eau qu'il est susceptible de contenir.

Toutes les solutions organiques sont préparées par pesées et conservées à l'abri de la lumière pour éviter une décomposition photochimique. De la sorte leur titre reste stable.

2.3- Solutions aqueuses.

Les solutions aqueuses ont été préparées par dilution avec de l'eau permutée et bidistillée à partir :

- d'acide chlorhydrique Prolabo R.P.,
- d'acide nitrique Prolabo R.P. ou fumant 100 % Merck pour les très fortes concentrations et pour les préparations des solutions anhydres,
- d'acide bromhydrique supra pur 47 % Merck,
- d'acide iodhydrique fumant 65 % Prolabo R.P.,
- d'acide perchlorique Prolabo R.P.

2.4- Solutions gazeuses.

Le chlorure d'hydrogène provient de "The Matheson Company INC" et est distribué par les "Produits Chimiques Billault". Il est garanti pur à 99 %. L'azote de qualité N 48 (c'est-à-dire 99,998 %) est fourni par l'"Air Liquide".

2.5- Préparation du chlorhydrate de tri-n-octylamine.

Une solution de T_nOA dans l'hexane est salifiée par un courant de chlorure d'hydrogène. Le précipité recueilli en refroidissant la solution est lavé par de l'hexane froid pour éliminer l'amine libre. Puis il est

dissous sous reflux dans l'éther éthylique (à 35° - 40°C). La solution est ensuite filtrée à chaud. Le sel T_nOAHCl est alors cristallisé vers - 35°C pour améliorer le rendement et séparé par une filtration suivie d'un lavage à l'éther à - 30°C. Une telle recristallisation est effectuée deux fois et est suivie d'un séchage pendant une nuit vers 40°C sous vide. Le sel est obtenu sous forme de cristaux blancs. Son point de fusion de 71°C correspond à celui qui est indiqué dans la bibliographie /92/. Le sel d'amine n'est pas hygroscopique.

2.6- Préparation du chlorhydrate double de tri-n-octylamine.

Un courant de HCl gazeux passe au travers du chlorhydrate d'amine pur, jusqu'à ce que tout le solide soit converti en liquide. Celui-ci est alors filtré, dégazé pour éliminer l'excès de chlorure d'hydrogène et dosé. Son titre est ajusté par addition de T_nOA de façon à obtenir un rapport $\frac{\text{titre en acide}}{\text{titre en amine}}$ égal à deux.

Le sel n'est pas hygroscopique et son titre ne varie pas avec le temps, c'est un liquide très légèrement jaunâtre.

2.7 - Réactifs utilisés pour les analyses chimiques.

Les solutions titrantes utilisées sont l'acide perchlorique 0,1 M dans l'acide acétique (fourni prêt à l'emploi par BDH), le méthylate de potassium 0,1 N dans un mélange méthanol-toluène à 1/6 en volume de méthanol (BDH).

Les milieux réactionnels ont été préparés avec l'acide acétique (conditionné en bouteilles de polyéthylène), le benzène et le méthanol Prolabo R.P.

Les titres des réactifs ont été contrôlés par pesées de phtalate

acide de potassium Merck, et d'acide benzoïque Prolabo R.P.

Nous avons utilisé l'acétate mercurique Prolabo R.P.

Le réactif de Karl Fischer est fourni, en solution unique stabilisée par les Etablissements Carlo-Erba. La solution eau-méthanol a été préparée à partir de méthanol Prolabo R.P. ; les titres des réactifs ont été contrôlés par du tartrate de sodium Prolabo.

Les solutions de soude sont préparées à partir de titrisol Merck.

3° - Méthodes analytiques.

Les analyses potentiométriques ont été effectuées sur un potentiographe Metrohm E 336. Nous avons utilisé une électrode combinée verre - calomel.

3.1 - Dosage de l'amine dans les solutions organiques /128/.

Le réactif est l'acide perchlorique en milieu acide acétique glacial. Le seul point équivalent correspond à la teneur en amine. L'indicateur coloré est l'α naphtol benzéïne Prolabo. Le titrant est standardisé par une prise pesée de phtalate acide de potassium. Les acides halogénés étant des acides forts, l'acide perchlorique ne déplace pas, en principe, les halogénures d'amine. Un excès d'acétate mercurique ajouté à la solution permet de précipiter l'halogénure mercurique peu soluble et de titrer la base libre. L'erreur est de ± 1 %.

3.2 - Dosage de l'acidité des solutions organiques /128/.

Le réactif est le méthylate de potassium dilué dans un mélange

méthanol-benzène 1/6. La prise d'essai est diluée dans un solvant mixte méthanol-benzène 1/3. Il est nécessaire d'immerger la pointe de la burette dans la solution pour éviter la carbonatation du réactif, et d'utiliser des tubes de jonction en verre pyrex. On obtient, par titrage, deux points équivalents, le premier correspond à la neutralisation de l'acide libre, le second à celle de l'acide total. Le titrant est standardisé par une prise pesée d'acide benzoïque sec. L'indicateur coloré est le bleu de thymol. Dans ces conditions la précision peut atteindre 1 %.

3.3- Dosage de l'acidité de la phase aqueuse.

Pour les concentrations en acide élevées, comme dans le cas d'extraction d'acide en excès, le titrant employé est la soude 0,1 N ou 1N, la phénolphtaléïne servant d'indicateur coloré. Les solutions très peu acides ont été analysées avec la soude 0,01 N. Le titre de la solution de soude est contrôlé par le phtalate acide de potassium.

3.4- Dosage de l'eau dans les solutions organiques.

Nous avons utilisé la méthode de Karl Fischer. Le point équivalent est déterminé par la méthode du "dead stop end point". Le dosage en retour s'effectue avec du méthanol /129/. Les titres des réactifs sont contrôlés par des quantités pesées de tartrate de sodium ($Na_2C_4H_4O_6$, $2H_2O$ soit 15,66 $\pm$ 0,05 % en poids de H_2O). Les échantillons sont solubilisés par addition d'alcool éthylique ou de benzène au milieu réactionnel anhydre. Le dosage doit être effectué très lentement.

Nous avons disposé d'un Karl Fischer Analmatic BTL (Baird and Tatlock). A condition de diluer les échantillons dans un volume constant de milieu réactionnel, de ramener ce milieu au zéro de l'électrode immédiatement avant chaque dosage, et de standardiser les réactifs

avec des quantités d'eau dans l'hydrate approximativement égales à celles que l'on doit doser dans l'échantillon, on peut atteindre une erreur de 1 % /51/.

La présence d'iode gêne, car l'équilibre, très lent, de Karl Fisher est alors déplacé :

$$I_2 + SO_2 + 3\ C_5H_5N + CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5\text{-}NH\text{-}SO_4CH_3 + 2I^- + 2\ C_5H_5NH^+$$

Certaines de nos solutions qui contenaient HI en excès ont donc pu conduire à des teneurs en eau inférieures aux teneurs réelles.

4° - Méthodes de mesures physiques.

4.1- Mesures de masses spécifiques.

Dans le cas des dosages du cyclohexane, ces mesures ont été effectuées par picnométrie à l'aide d'un picnomètre de 6 cm^3 et d'une balance Sartorius Selecta rapide ($\pm$ 0,1 mg). L'erreur sur la masse volumique est alors de 4.10^{-4} g/cm^3.

Les densités des solutions ultrafiltrées ont été mesurées sur un densitomètre digital de précision (modèle DMA 02C de Anton-Paar K.G. distribué par Jouan-Quétin). A condition d'utiliser un ultrathermostat ($\Delta t = 0,01°C$) l'erreur sur la densité est inférieure à 5.10^{-6}.

4.2- Mesures de viscosités.

Nous avons utilisé des viscosimètres composés de tubes capillaires verticaux de diamètre 0,495 mm, 0,63 mm et 0,87 mm (Afnor-T-60-100) immergés dans un bain thermostaté ($\pm$ 0,1°C). L'étalonnage des tubes est effectué avec des mélanges eau - glycérol . Nous avons opéré sous dépression contrôlée en effectuant 4 à 6 mesures pour des temps d'écoulement compris entre 5 mm et 8 mm. L'erreur sur une mesure est de $\pm$ 2 %.

4.3- Mesures d'indice de réfraction.

Nous avons utilisé un réfractomètre universel OPL modèle normal (Sopelem) . L'erreur est de $\pm 1,5.10^{-4}$. Les mesures effectuées sont relatives à la raie D du sodium, mais l'appareil donne la valeur de la dispersion entre les raies C et F de l'hydrogène ce qui permet l'interpolation à la longueur d'onde désirée.

4.4- Mesure de l'absorption des solutions.

Nous avons utilisé un appareil Beckman DK 2A, permettant des mesures à longueur d'onde variable de l'infrarouge à l'ultraviolet. Les cuves employées ont un centimètre de chemin optique et sont de la catégorie QS, c'est-à-dire conviennent pour le visible et l'ultraviolet. Nous avons utilisé le cyclohexane comme référence.

4.5- Diffusion de la lumière.

Nous avons utilisé un photo gonio diffusomètre Sofica modèle "42.000 M". Les cuves, cylindriques, plongent dans un bain de xylène, d'indice de réfraction proche du verre. Un thermostat extérieur, plus efficace que le thermostat intégré à l'appareil effectue la régulation thermique à $\pm$ 0,2°C.

Afin d'éviter la présence de poussières qui perturbent fortement la mesure, nous avons ultrafiltré (diamètre des pores : 450 mμ) les phases aqueuses et les phases organiques avant l'extraction et utilisé les pots d'extraction, les pipettes de prélèvement et les cuves de diffusion de la lumière après un séjour d'une dizaine d'heures dans un mélange sulfochromique, suivi d'un rinçage à l'eau bidistillée naissante et d'un séchage à l'étuve hors poussière. Lorsque ces précautions ne suffisaient pas, nous avons effectué une deuxième ultrafiltration sous pression (diamètre des pores 450 mμ) de la solution organique après extraction. Ce schéma a été adopté afin d'éviter autant que possible toute perturbation aux solutions micellaires.

4.6- Mesures d'ultrafiltration.

Nous avons ultrafiltré des solutions en utilisant un appareil en Inox destiné aux ultrafiltrations sous pression et des filtres (diamètres de pores 10 mμ $\pm$ 2 mμ) fournis par Millipore. Nous avons adapté un circuit de régulation de température ($\pm$ 0,1°C) sur cet appareil. Le gaz utilisé pour forcer la solution à travers les pores était de l'argon deshydraté et dépoussiéré. Les débits étaient mesurés par pesées au cours du temps. L'erreur sur les débits est de 5 %.

4.7- Mesures des températures de cristallisation.

Nous avons utilisé un appareillage classique de cryométrie constitué d'un enregistreur Graphispot type GRSO (Sefram,Paris) asservi à un thermocouple Chromel-Alumel (norme ISA, type 2AB gaîne inconel, fourni par la Sodern). La soudure froide était maintenue à 0°C par de la glace fondante. La descente linéaire de la température en fonction du temps a pu être réalisée par des thermostats et cryostats de laboratoire, grâce à des volumes tampon d'eau.

B I B L I O G R A P H I E

---

nota : le symbole * renvoie aux conférences sur l'extraction par solvant dont les références complètes sont les suivantes :

Göteborg* : "Solvent Extraction Chemistry". Proceeding of the international conference held in Gothenburg, Sweden 27 August - 1 September 1966. Ed. D. Dyrssen, J.O. - Liljenzin, J. Rudberg, 1967. North Holland, Publ. Comp. Amsterdam.

Jerusalem* : "Solvent Extraction Research" Proceeding of the fifth International Conference on solvent extraction chemistry held in Jerusalem, Israël 16-18 Sept. 1968. Ed. A.S. Kertes, Y. Marcus, Wiley Intersciences 1969.

La Haye* : "Solvent Extraction". Proceeding of the International Solvent Extraction Conference ISEC 71, The Haye 19-23 april 1971. Ed. J.G. Gregory, B. Evans, P. . C. Weston, Society of chemical industry. London 1971.

BIBLIOGRAPHIE

/1/ A. GIRARD, E. FOURNEAU
Bull. Soc. Chim. Fr. 37, (1925) 1669.

/2/ E.L.SMITH, J.E.PAGE
J.Soc. Chem. Ind. (London) 67 (1948) 48.

/3/ C.F.COLEMAN, K.B. BROWN, J.G.MOORE, K.A.ALLEN
Conf. Geneve (1958) 15 P./510 USA.

/4/ A.S.WILSON
Conf. Geneve (1958) 17 P/544 USA.

/5/ R.M.DIAMOND
UCRL 17123 ou Göteborg* (1966) 349.

/6/ V.M.VDOVENKO, T.A.DEM'YANOVA, M.G.KUZINA, A.A.LIPOVSKIJ
Radiohkimiya 6 (1964) 49.

/7/ V.M.VDOVENKO, A.A.LIPOVSKII, S.A.NIKITINA
Radiohkimiya 6 (1964) 56.

/8/ J.I.BULLOCH, S.S.CHOI, D.A.GOODRICK, D.G.TUCK
E.J.WOODHOUSE.
J. Phys. Chem. 68 (1964) 2687.

/9/ W.E.KEDER, A.S.WILSON
HWSA 2797 (1962)

/10/ W.E. KEDER, L.L. BURGER
J. Phys. Chem. 69 (1965) 3075.

/11/ W. MULLER
Actinides Reviews 1 (1967) 71.

/12/ W. MULLER, R.M. DIAMOND
J. Phys. Chem. 70 (1966) 3469.

/13/ J.J. BUCHER, R.M.DIAMOND
J. Phys. Chem. 69 (1965) 1565 ou UCRL 11616.

/14/ Yu.G. FROLOV, A.V. OCHKIN, V.V. SERGIEVSKY
Atomic Energy Review 7 (1966) 71

/15/ W. MULLER
UCRL 16254 ou EUR 2582 (1965)

/16/ D.GOURISSE
CEA R 3005 (1966) ou thèse de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris (9 juin 1966)

D.GOURISSE, T.KIKINDAI
Göteborg* (1966) 373.

/17/ J.M.P.J. VERSTEGEN
Trans. Far. Soc. 58 (1962) 477.

/18/ V.V. FOMIN, V.T. POTAPOVA
Russian J. of Inorg. Chem. 8 (1963) 509.

/19/ J.F. BLAIN
CEA-R-3845 (1969) ou Thèse à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris (26 mars 1969).

J.F. BLAIN, D. GOURISSE, T. KIKINDAI
Jerusalem* (1968) 201.

/20/ V.S. SHMIDT, V.N. SHESTERIKOV, E.A. MEZHOV,
Russian Chemical Reviews, 36 (1967) 946.

/21/ E. HÖGFELDT, M. de JESUS TAVARES
Trans. Roy. Inst. of Tech. n° 228 (1964)

/22/ W. MULLER, G. DUYCKAERTS
EUR 2246 e (1965), EUR 426 f (1963)

/23/ U. BERTOCCI, G.J. ROLANDI
J. Inorg. Nucl. Chem. 23 (1961) 323.

/24/ E. HÖGFELDT, B. BOLANDER, F. FRIEDLUNG
Trans. Roy. Inst. of Tech. n° 225 (1964)

/25/ O.I. ZAKHAROV - NARTISSOV, A.V. OCHKIN
Russian J. of Inorg. Chem. 6 (1961) 8.

/26/ E. HÖGFELDT, B. BOLANDER
Trans. Roy. Inst. of Tech. n° 224 (1964)

/27/ L.L.BURGER, W.E. KEDER, A.S. WILSON
Conf. Bruxelles (1963)

/28/ J.M.P.J. VERSTEGEN
J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 1085.

/29/ C.F. COLEMAN, J.W. RODDY
Göteborg* (1967) 362 ou ORNL p. 2354 (1966)

/30/ A.S. KERTES, Y.E. HABOUSHA
J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963) 1531

/31/ A.S. KERTES, Y.E. HABOUSHA
A. Conf. 28/P/755 Israël (1964)

/32/ S.S. CHOI, D.C. TUCK
J. Phys. Chem. 68 (1964) 2712.

/33/ J.M.P.J. VERSTEGEN
J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 201.

/34/ E. HÖGFELDT, B. BOLANDER
Arkiv for Kemi 21 (1963) 161.

/35/ E. HÖGFELDT, F. FREDLUND
Act. Chem. Scan . 24 (1970) 1858

/36/ P.R. DANESI, E. HOGFELDT
RT/CHI (66) 38 (1966)

/37/ E. HÖGFELDT, F. FREDLUND
Act. Chem. Scan . 18 (1964) 543

/38/ E. HÖGFELDT, B. BOLANDER
Act. Chem. Scan. 18 (1964) 548.

/39/ E.HÖGFELDT, P.R. DANESI, F. FREDLUND
Act. Chem. Scan. 25 (1971) 1338.

/40/ E. HÖGFELDT
Jerusalem* (1968) 157

/41/ F. ORLANDI, P.R. DANESI, S. BASOL and G. SCIBONA
Göteborg* (1967) 408.

/42/ H. BRUSSET, F. HAFFNER
Bull. Soc. Chim. France 6 (1969) 1829

/43/ G.DUYCKAERTS, J. FUGER, W. MULLER
EUR 426f (1963)

/44/ J.W. RODDY, C.F. COLEMAN
J. Inorg. Nucl. Chem. 31 (1969) 3599

/45/ A.V. NIKOLAEV, A.A. KOLESNIKOV, G.M. GRISHIN, Z.A. GRANKINA, Doklady Akad. Nauk. SSSR, 191 (1970) 289.

/46/ A.S. KERTES, H. GUTMANN, O. LEVY, G. MARKOVITS, Israël. J. of Chem. 6 (1968).

/47/ V.M.KOMAROV, B.K. KRICHEVTSOV, Russian J. of applied Chem. 43 (1970) 1160.

/48/ A.V. NIKOLAEV, A.A. KOLESNIKOV, G.I. POGADAEV, Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk. 12 (1967) 20.

/49/ A.V. KARYAKIN, G.V. MAISURADZE, G.A. MURADOVA, Russian J. of Phys. Chem. 44 (1970) 1179.

/50/ N.W. LUFT. Ind. Chemist (1957) 446.

/51/ R. SAGNES, A. CASADEVALL, Bull. Soc. Chim. de France, 1 (1970) 394.

/52/ P.K. GLASOE, S.D. SHULTZ, J. of Chem. and Eng. data 17 (1972) 66.

/53/ A. WILSON, N. WOGMAN, J. Phys. Chem. 66, (1962) 1552.

/54/ T. SATO, J. Appl. Chem. 15 (1965) 10.

/55/ E. HÖGFELDT, F. FREDLUND, Trans. Roy. Inst. of Tech. n° 226 (1964)

/56/ E. HÖGFELDT, F. FREDLUND, Trans. Roy. Inst. of Tech. n° 227 (1964).

/57/ E. HÖGFELDT, F. FREDLUND, K. RASMUSSON, Trans. Roy. Inst. of Tech. n° 229 (1964)

/58/ G. GROSSI, R. PALOMBARI, J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 2743.

/59/ H.C. KUNG, E.D. GODDARD, Kolloïd Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere 232 (1969) 812.

/60/ T. KOJIMA, H. FUKUTOMI, H. KAKIHAMA, Bull. Soc. Chim. Japan , 42 (1969) 875.

/61/ H. BRUSSET, C. DUBOC, F. HAFFNER, Bull. Soc. Chim. France, 9 (1968) 3346.

/62/ R.A. ROBINSON & R.H. STOKES,
"Electrolyte Solutions" Butterworths Scientific Publications 1955.
London.

/63/ Yu. G. FROLOV, A.V. OCHKIN, V.V. SERGIEVSKY, A.P. ZUEV,
La Haye* (1971) P/205 (8A Phys. Chem. of Extraction) p. 31.

/64/ G. SCIBONA
CNC R.43 (1960)

/65/ P.R. DANESI, M. MAGINI, G. SCIBONA
Jerusalem* (1968) 185.

/66/ K. ALLEN,
J. Phys. Chem. 62 (1958) 1113.

/67/ G. MARKOVITS, A.S. KERTES,
Göteborg*, 390.

/68/ I.M. KOLTHOFF, P.J. ELVING,
Vol. 5, Part I, p. 2839. "Treatise on analytical chemistry" .
Interscience Publishers, John Wiley and Sons - New-York 1964 .

/69/ H.C. VAN DE HULST,
"Light Scattering by small particules" John Wiley and Sons Inc.
London, Chapman & Hall Ltd.

/70/ K.A.STACEY,"Light Scattering in physical chemistry" London Butterworths Scientific Publications 1956.

/71/ W. HELLER,
J. Chem. Phys. 42. (1965) 1609.

/72/ W. HELLER
J. Polymer Science, pt. A 3 (1965) 3313.

/73/ P. DEBYE, W. PRINS,
J. Colloid Sci. 13, (1958) 86.

/74/ B. JIRGENSON, M.E. STRAUMANIS,
"A short text book of Colloid Chemistry"
Pergamon Press New-York 1962.

/75/ P. MUKERJEE,
J. of Phys. Chem. 76, (1972) 565.

/76/ M.N. JONES, D.A. REED,
Kolloid Zeitschrift & Zeitschrift für polymere 235 (1969) 1196.

/77/ Th. CLERBAUX, P. HUYSKENS,
An. Société Scien. Bruxelles 80 (1966) 130.

/78/ A.S. KERTES, G. MARKOVITS,
J. Phys. Chem. 72 (1968) 4202.

/79/ P. BECHER, H. ARAÏ,
J. of Colloïd & Interface Sci. 27 (1968) 634.

/80/ A.E. ALEXANDER, P.J. JOHNSON,
"Colloïd Science" The Clarendon Press, Oxford (1950)

/81/ A. WEISSBERGER
"Physical methods of organic chemistry". Interscience publishers, Inc. New-York (1955) Vol. I, p. 2107, 1139, 1866.

/82/ J.R. KLUDT, G.Y.W. KWONG, R.L. Mc DONALD,
J. Phys. Chem. 76 (1972) 339.

/83/ R.W. BAKER, F.R. EIRICH, H. STRATHMAN,
J. of. Phys. Chem. 76 (1972) 238.

/84/ A. DOBRY-DUCLAUX, A. ULINSKA,
J. Chim. Phys (F) 60 (1963) 517.

/85/ ORNL - 4706 (1961) p. 142.

/86/ P.R. DANESI, F. ORLANDINI, G. SCIBONA,
J. of Inorg. Nucl. Chem. 30 , (1968) 2513.

/87/ G. SCIBONA, S. BASOL, R.P. DANESI, F. ORLANDINI,
J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966) 1441.

/88/ A. KITAHARA, K. KON-NO,
J. Colloid. Interface Science 29 (1969) 1 - 29 (1969) 15- 35 (1971)409.

/89/ D. KUIPER
Jerusalem*, 227.

/90/ V.S. SHMIDT, V.N. SHESTERIKOV,
Zhur. Neorg. Khim. 11 (1966) 1903.

/91/ R. BAC,
J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 3655.

/92/ A.S. KERTES,
J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 209.

/93/ J.H. HILDEBRAND, R.L. SCOTT,
"Regular Solutions" Prentice Hall Ed., Englewood Cliffs N.J.(1962)

/94/ A.S. KERTES,
J. Inorg. Nucl. Chem. 26 , (1964) 1764.

/95/ C. BLACK, G.G. JORIS, H.S. TAYLOR
J. Chem. Phys. 16 (1948) 537.

/96/ Yu.G. FROLOV, A.A. PUSHKOV, V.V. SERGIEVSKY.
La Haye* (1971) p. 206. (8A. Phys. Chem. of extraction).

/97/ R.R. GRINSTEAD
Göteborg* (1966) 426

/98/ B. TREMILLON
Bull. Soc. Chim. Fr. 5 (1964) 1057

/99/ A.M. ROSEN, Z.I. NAGNIBEDA,
Radiokhimiya SSSR 13 (1971) 284.

/100/ V.S. SHMIDT, V.S. SOKOLOV,
Russ. J. of Phys. Chem. 43 (1969) 890.

/101/ H.A. LODHI, E. HÖGFELDT,
Göteborg* (1966) 421.

/102/ B. Ja. GALKIN, A.A. CAJKHORSKIJ,
Radiochimie VIII , 2 (1966) 162.

/103/ E.F. KORSHUK, Kh.M. ALEKSANDROVICH,
Kolloïdnyi Zhurnal 33 (1971) 546.

/104/ P.R. DANESI, F. ORLANDINI, G. SCIBONA,
Radiochemica Acta 4 (1965) 9-12.

/105/ P. PASCAL
"Chimie générale" Masson & Cie Ed. Paris (1950) Tome II, p. 436.

/106/ A.W. RALSTON, C.W. HOERR, P.L. du BROW,
J. of Org. Chem. 9 (1944) 259.

/107/ H. GUTMANN, A.S. KERTES,
J. Inorg. Nucl. Chem. 31 (1969) 205.

/108/ E. HÖGFELDT, M. MUHAMMED,
J. of Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971) 2726.

/109/ I. MAYER, H. GUTMANN, A.S. KERTES,
Jerusalem* (1968) 195.

/110/ D. COPENHAFER, Ch.A. KRAUS,
J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 4557.
Ch. A. KRAUS,
J. Phys. Chem. 60 (1956) 129.
L.E. STRONG, Ch. A. KRAUS.
J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 166.

/110/ suite L.C. KENAUSIS, E. Ch. EVERS, Ch. A. KRAUS,
Proc. U.S. Nat. Acad. Sci. 48 (1962) 121.

/111/ I.L. KRUPALKIN, E.P. ROZHENTSAVA
Rus. J. of Phys. Chem. 45 (1971) 1700.
I.L. KRUPALKIN,
Zhur. Obshch. Khim, 23 (1953) 1096 - 26 (1956) 370, et 26 (1956) 1050.

/112/ J.A.A.KETELAAR
"Liaisons et propriétés chimiques" (1960) Dunod Paris.

/113/ P.C. HIEMENZ, W. GUILD Jr.,
J. of Chem. Ed. 49 (1972) 164.

/114/ D.N.L. Mc GOWN, G.D. PARFITT,
Kol. Zeit. für Pol. 219 (1967) 48.

/115/ A.S. KERTES, O. LEVY, G. MARKOVITS,
Jerusalem* (1969) 177.

/116/ O.LEVY, G.MARKOVITS, A.S.KERTES,
J. Phys. Chem. 75 (1971) 542.

/117/ A.S. KERTES, O.LEVY, G.MARKOVITS,
J. Phys. Chem. 74 (1970) 3568 .

/118/ O.LEVY, G.MARKOVITS, A.S.KERTES,
J. of Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971) 551.

/119/ Mc. DOWELL, K.ALLEN,
J. Phys. Chem. 63 (1959) 747.

/120/ BEILSTEINS Handbuch-Band IV teil 1. Springer-Verlag (1962)

/121/ G.MARKOVITS,
Ph. D Thesis Jerusalem (1968)

/122/ LANDOLT - BÖRNSTEIN (Tabulen)
Band I teil 3 - Springer-Verlag (1951)

/123/ H.L. BOOIJ,
Vol. II Reversible systems, chap. XIV association colloids,
H.R. KRUYT
"Colloïd Science" Elsevier Publishing Company Inc. Amsterdam (1949)

/124/ D.G. DERVICHIAN,
Research 2-5 (1949) 210

/125/ H.G. BUNGENBERG de JONG,
Vol. II Reversible system - chap VIII dans H.R.KRUYT "Colloïd Science" Elsevier Publishing Company INC. Amsterdam (1949)

/126/ A.DOBRY
J. Chim. Phys. 35 (1938) 387.

/127/ J.J.PEREZ, C.GINISTY
CEA n° 395 (Comptes-rendus d'essais) F.P. n° 59045.

/128/ J.J.PEREZ
Rapport CEA-R-2860 (1965)

/129/ I.M.KOLTHOFF, R.BELCHER,
Volumetric Analysis, Vol. III Interscience Publishers Inc. New-York Interscience Publishers LTD London, (1957) 409-448.

/130/ H.G.BUNGENBERG de JONG.
"La coacervation, les coacervats et leur importance en biologie".
Hermann et Cie , Paris 1936.

/131/ T.ERBEN
ETR 129 - NP 12619 (1961).

/132/ J.C.SAEY,
Rapport CEA-R-3478 (1968).

/133/ G.SCIBONA, J.F.BYRUM, K.KIMURA, J.W.IRWINE,
Göteborg* (1966)

/134/ V.S. SHMIDT.
Amine extraction (traduction de EKSTRAKTSIYA AMINAMI, Atomizdat Moskva 1970) 1971 Israël program for Scientific translations Ltd.

Bibliographie arrêtée le 31 août 1972. Publications depuis cette date :

Yu.G.FROLOV and all.
Zhurnal Fizicheskoï Khimii 46 (1972) 2747.

A.V.OCHKIN, and all.
Zhurnal Fizicheskoï Khimii 46 (1972) 2911.

Manuscrit reçu le 13 février 1974

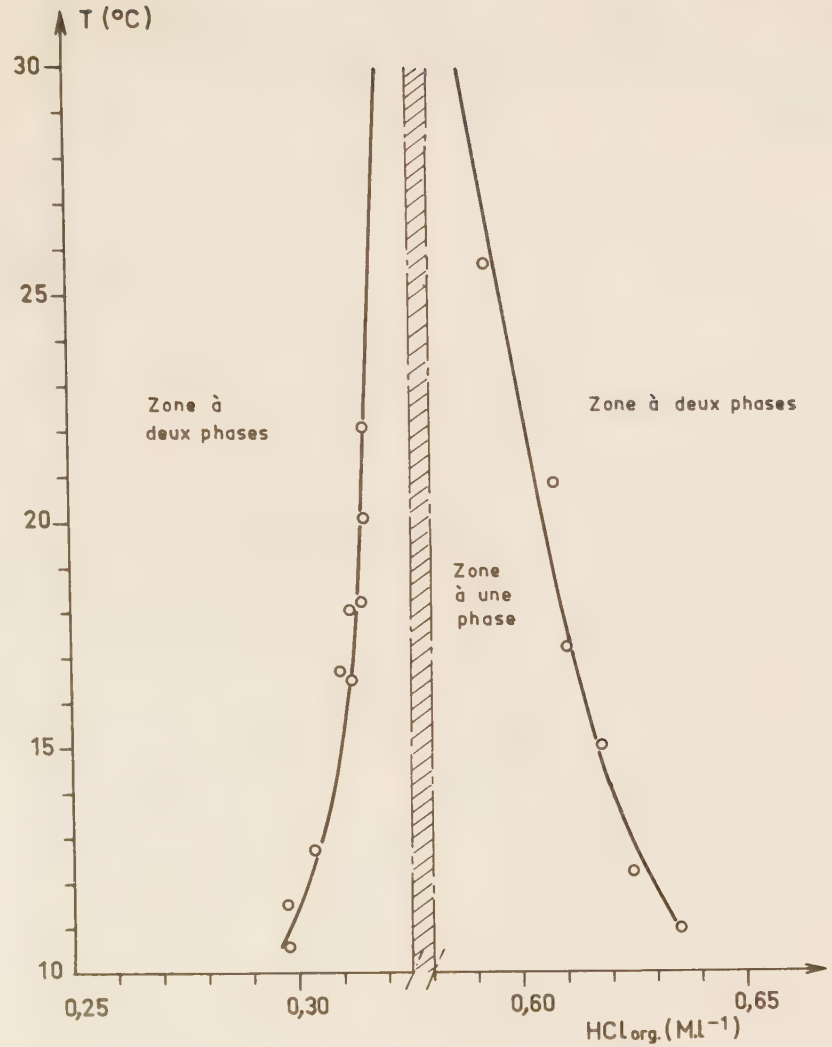


Figure 1

Apparition et disparition de la démixtion en fonction de la température

Système T_nOA 0,3 M. l^{-1} - cyclohexane - HCl - H_2O

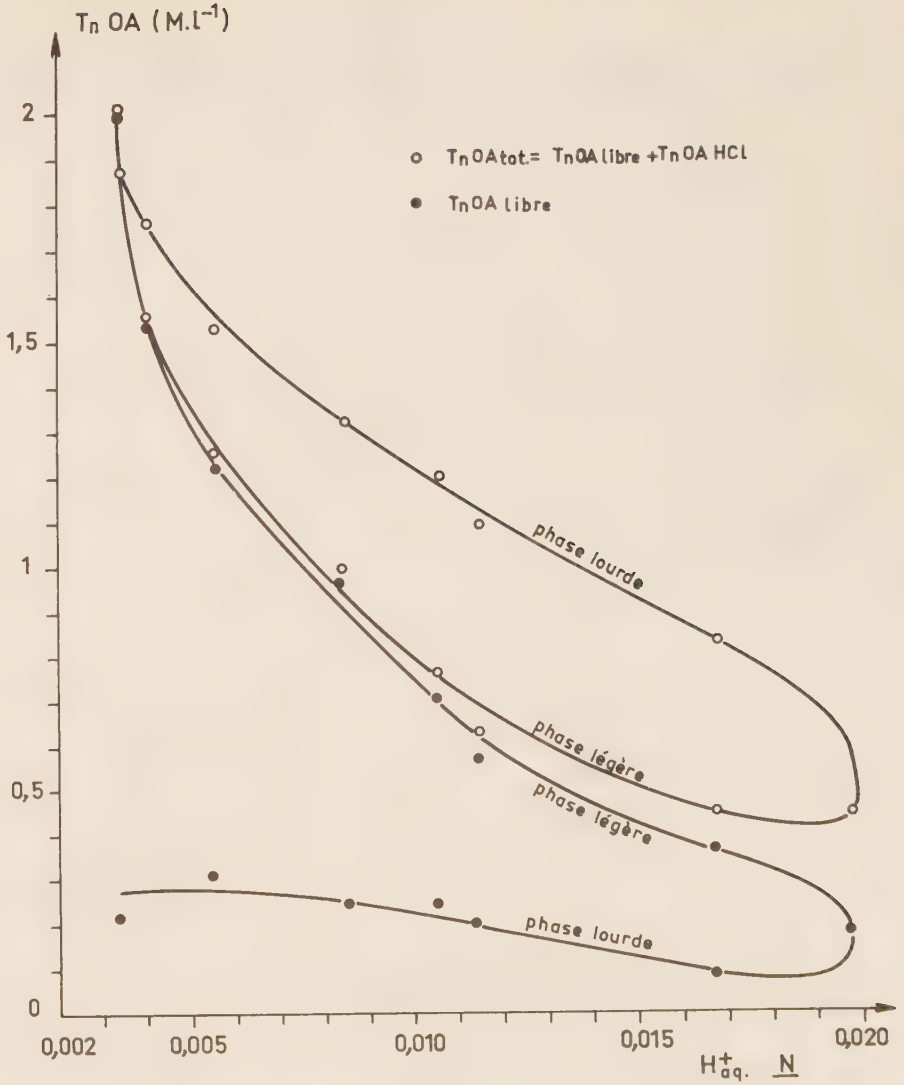


Figure 2

Concentration en amine des phases organiques de la lacune r < 1

(Système T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O - 30°C)

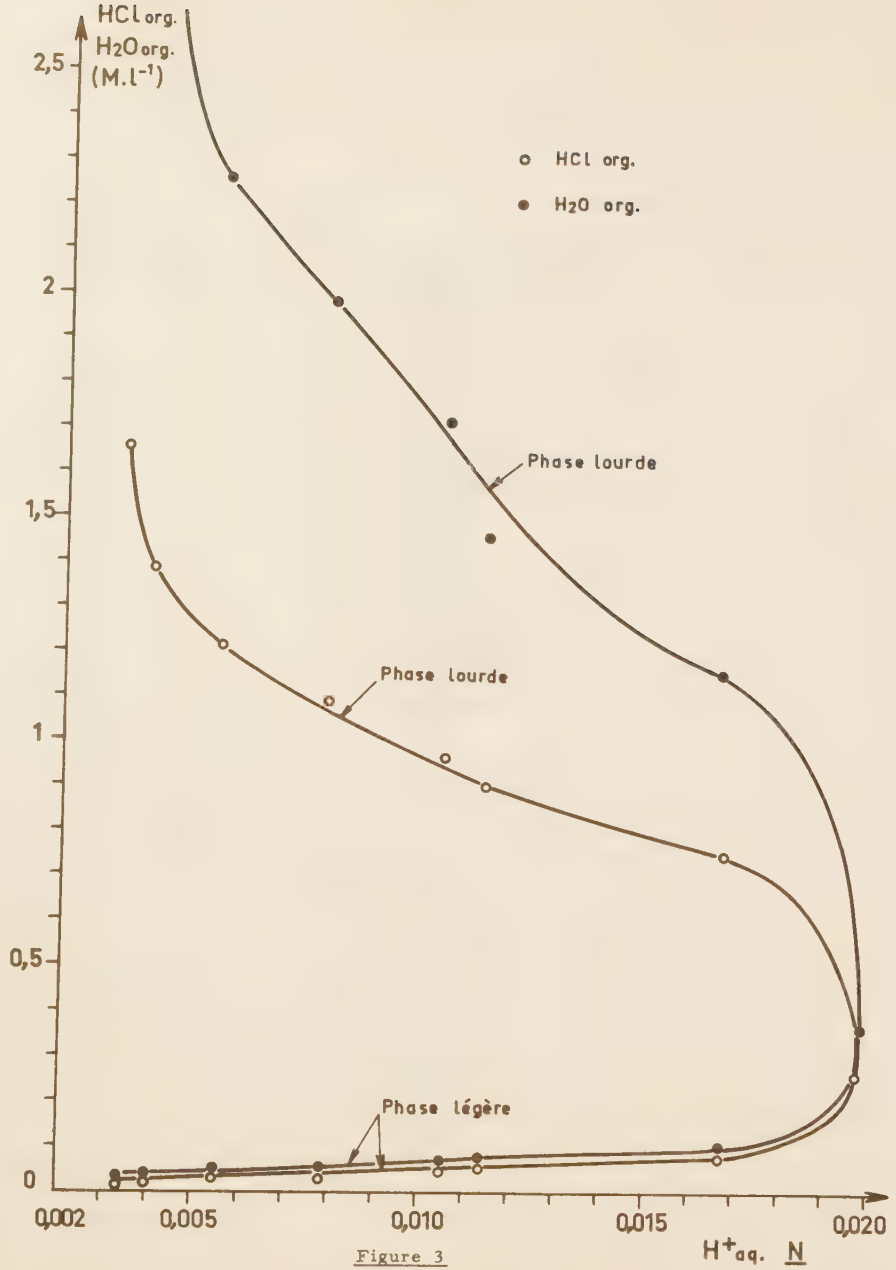


Figure 3

Concentrations en sel d'amine et en eau des phases organiques de la lacune r < 1
(Système T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O - 30°C)

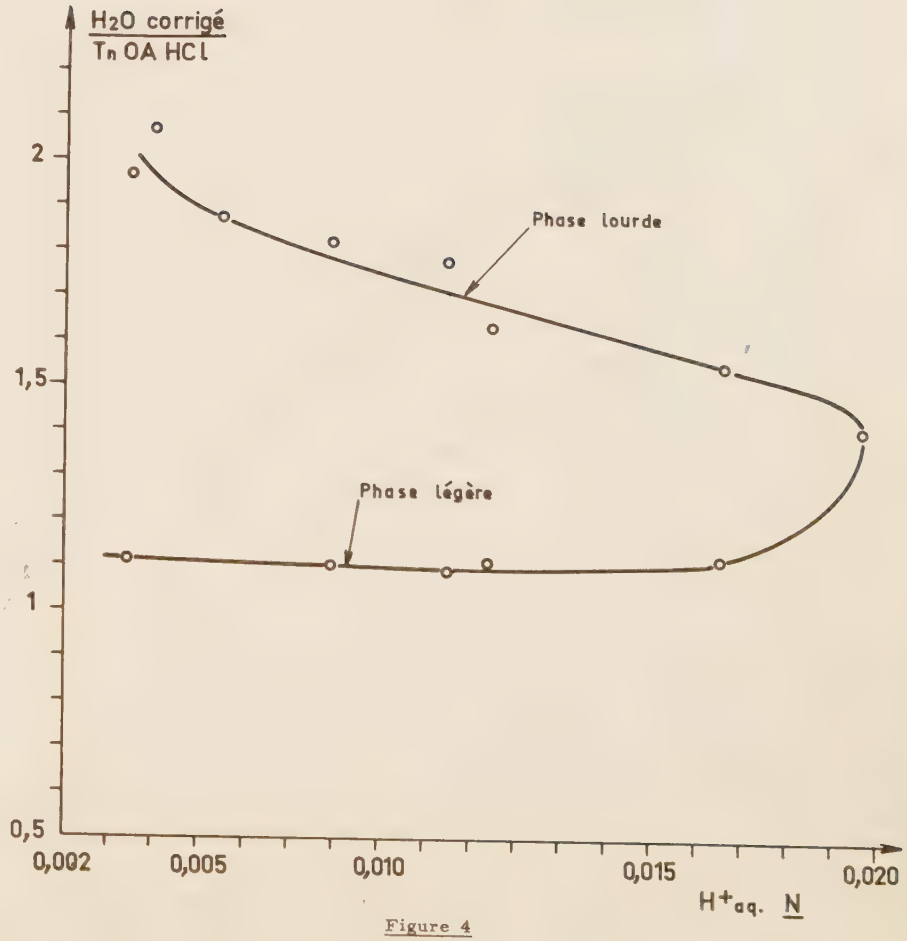


Figure 4

Valeur du nombre d'hydratation du sel (T_nOA HCl) dans les phases lourde et légère. Lacune r < 1, système T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O - 30°C.

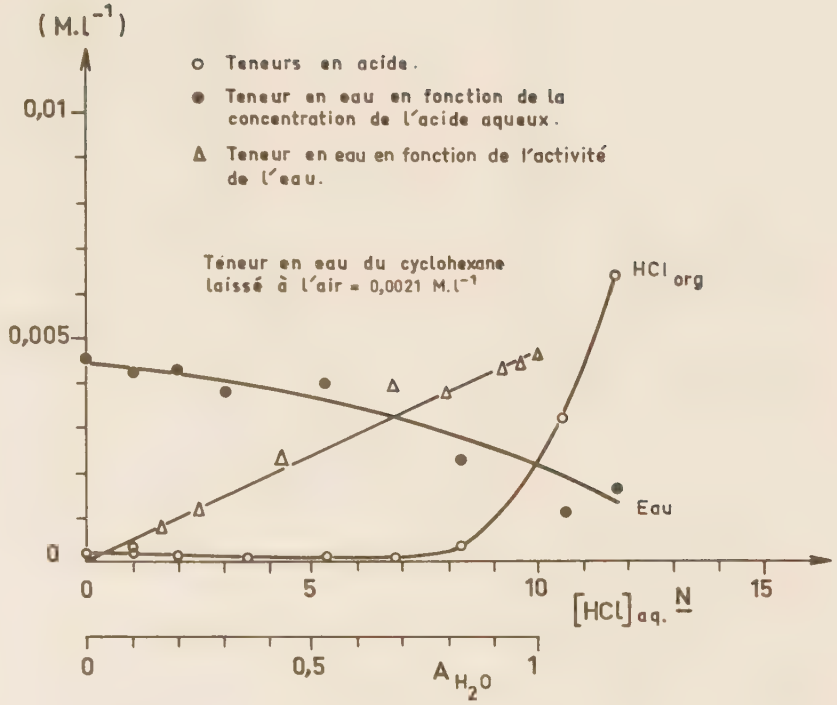


Figure 5

Concentrations en H_2O et en HCl dans le cyclohexane équilibré avec une phase aqueuse acide (30°C)

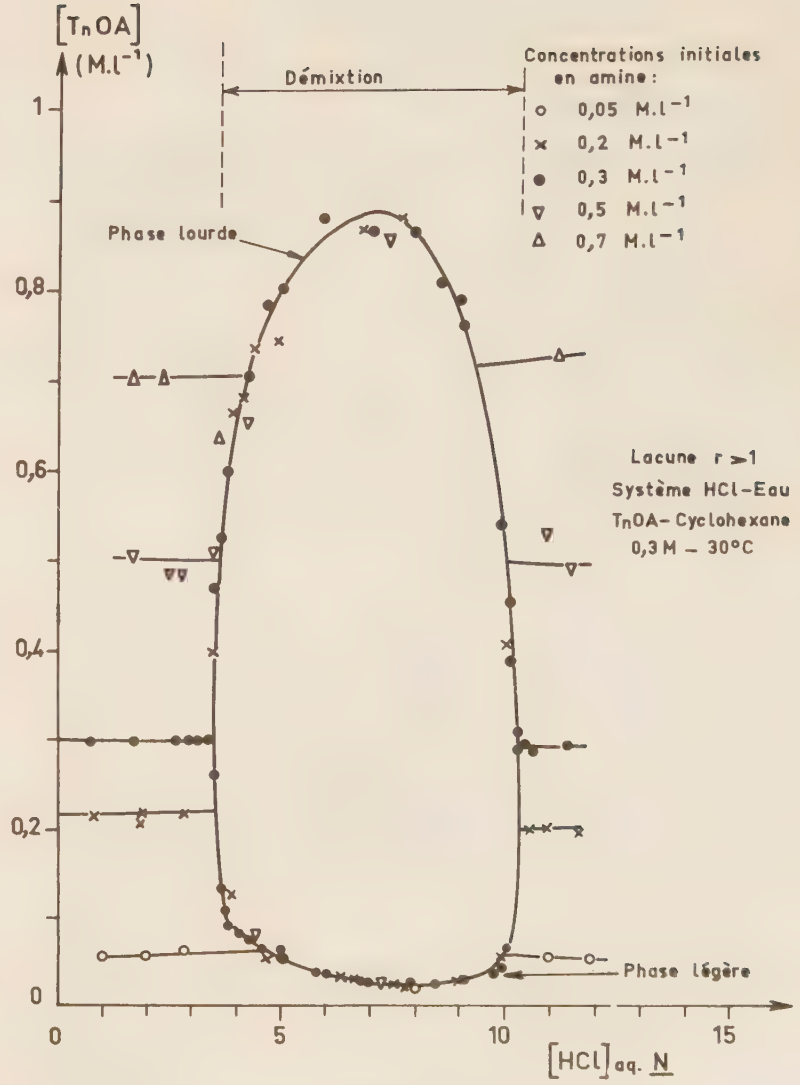


Figure 6

Concentration en amine des phases lourde et légère

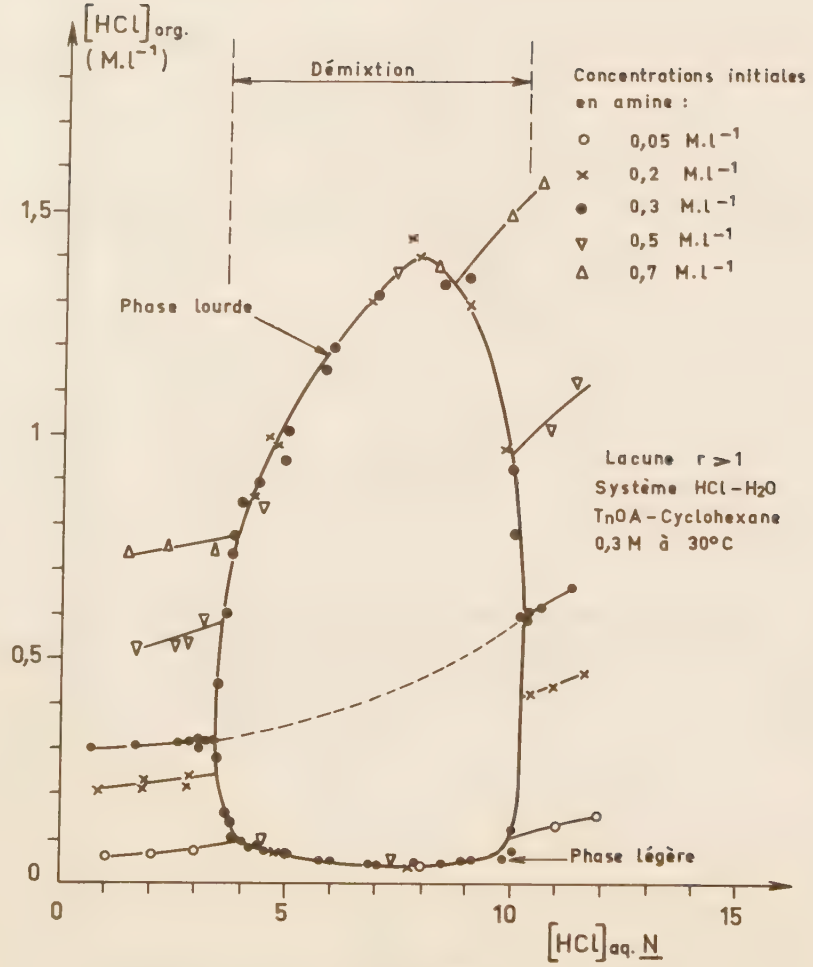


Figure 7

Concentration en acide des phases lourde et légère

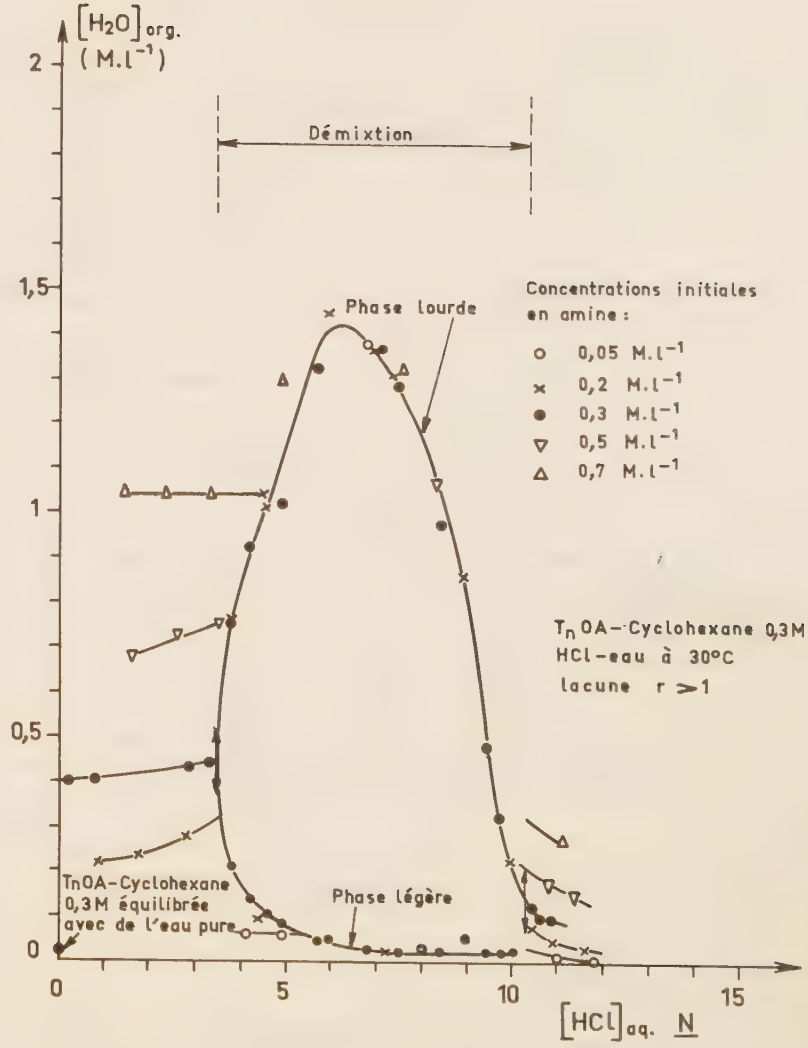


Figure 8

Concentration de l'eau dans les phases organiques

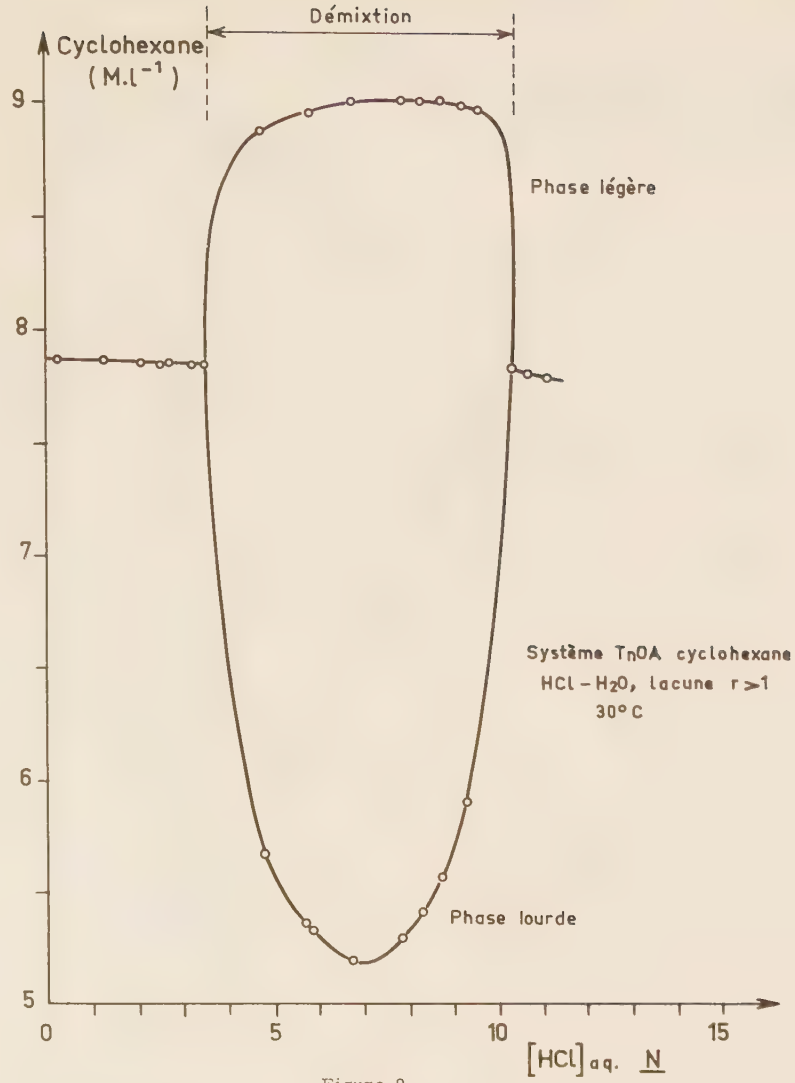


Figure 9

Concentration du cyclohexane en phase lourde et en phase légère

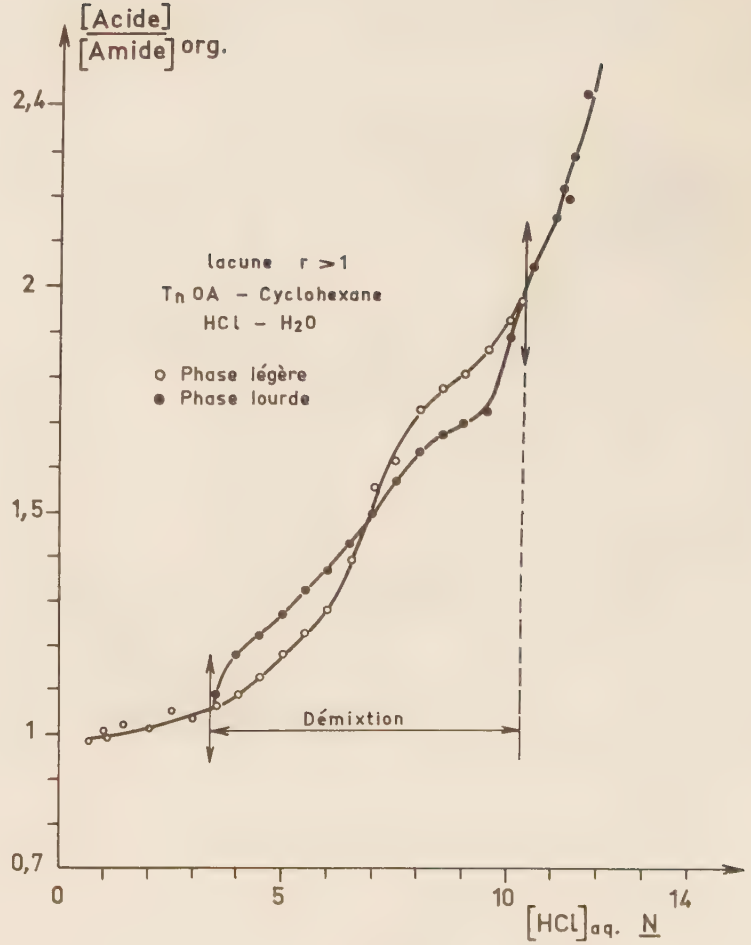


Figure 10

Rapport des concentrations en acide et en amine

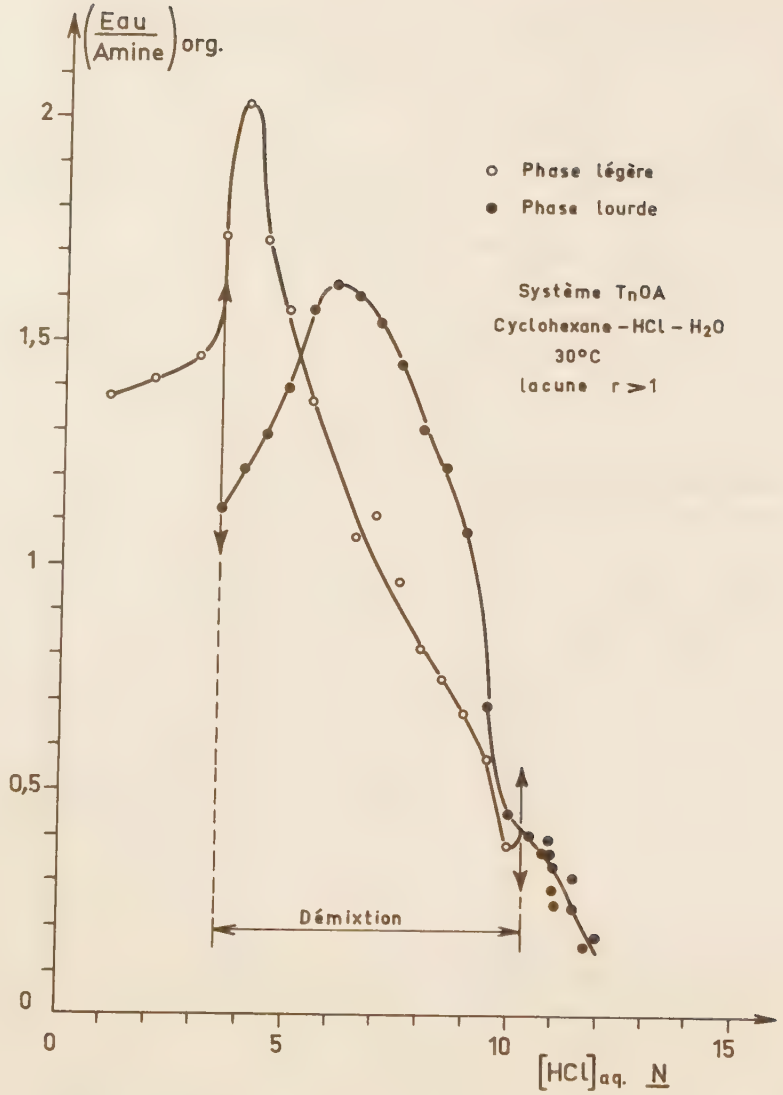


Figure 11

Rapport des concentrations en eau et en amine

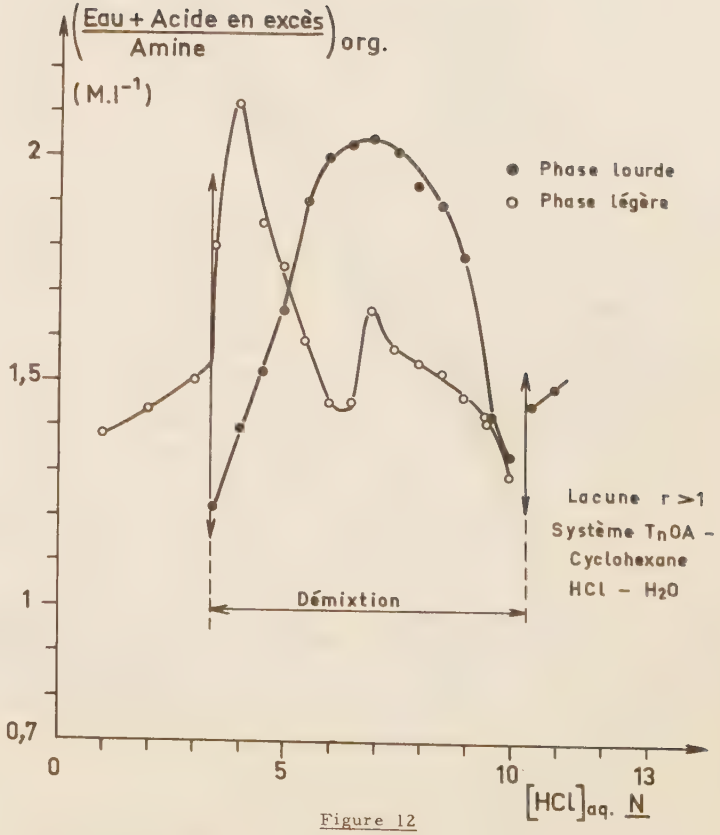


Figure 12

Remplacement de l'eau par de l'acide en excès

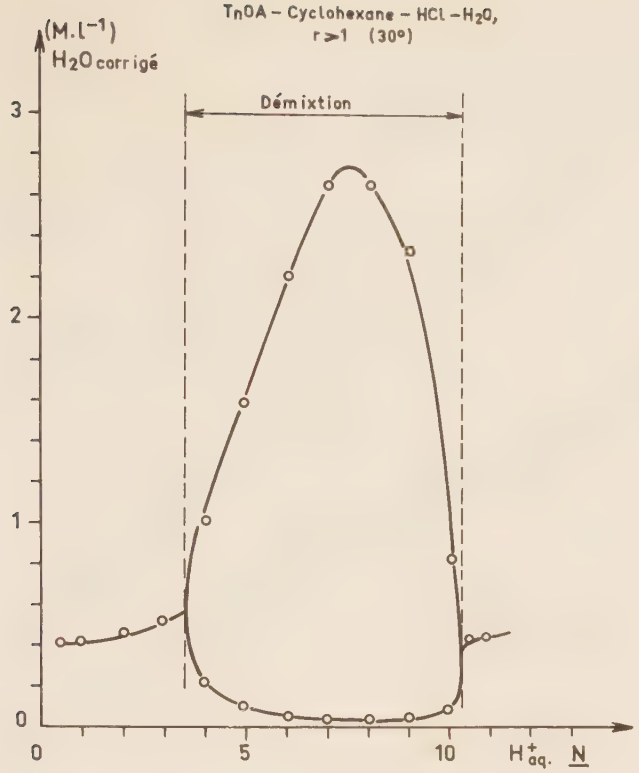
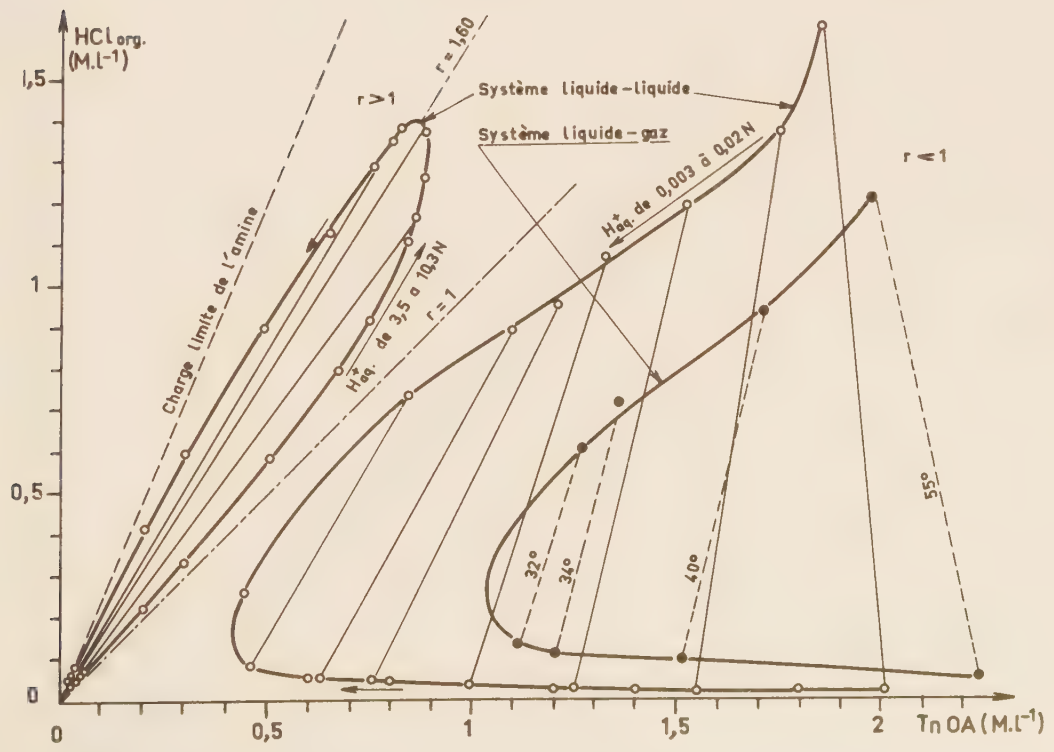


Figure 13

Concentration calculée de l'eau en phase organique pour une activité de l'eau constante et égale à 1 en phase aqueuse

FIGURE 14



T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O

(Systèmes T_nOA - cyclohexane - HCl - azote) Lacunes de démixtion

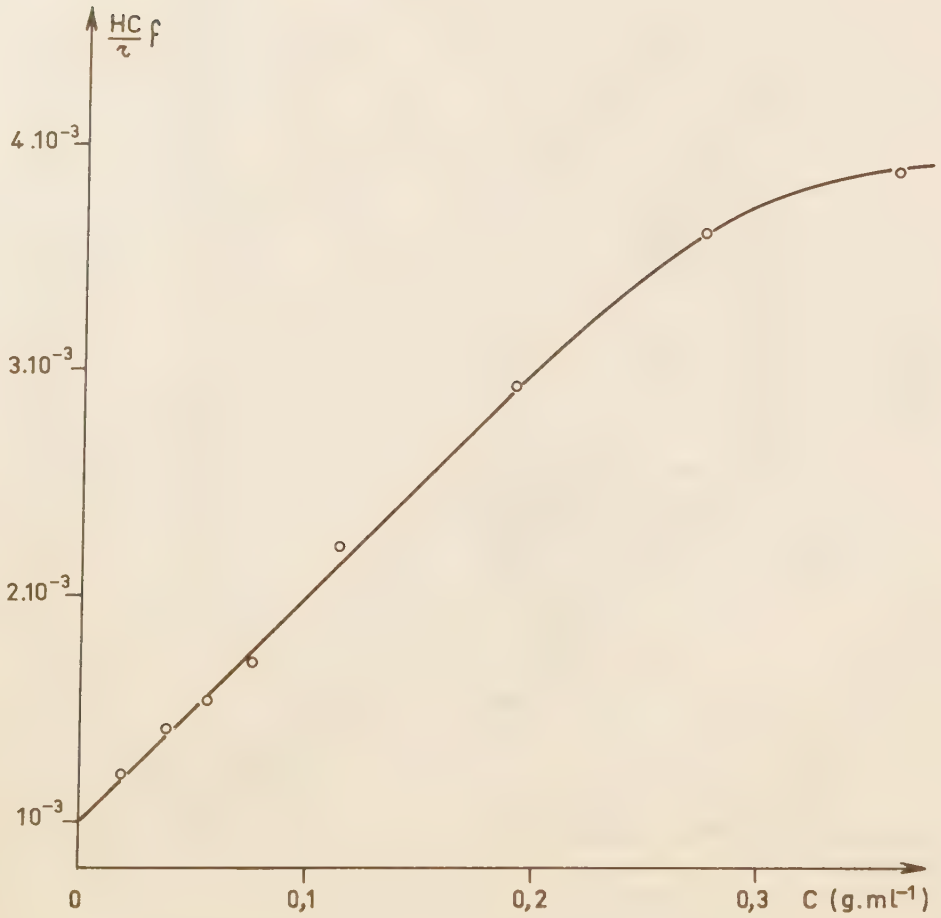


Figure 15

Valeurs de $\frac{HC}{\tau}$ f pour le mélange binaire T_nOA - cyclohexane à 30°C

Détermination de la masse molaire de T_nOA

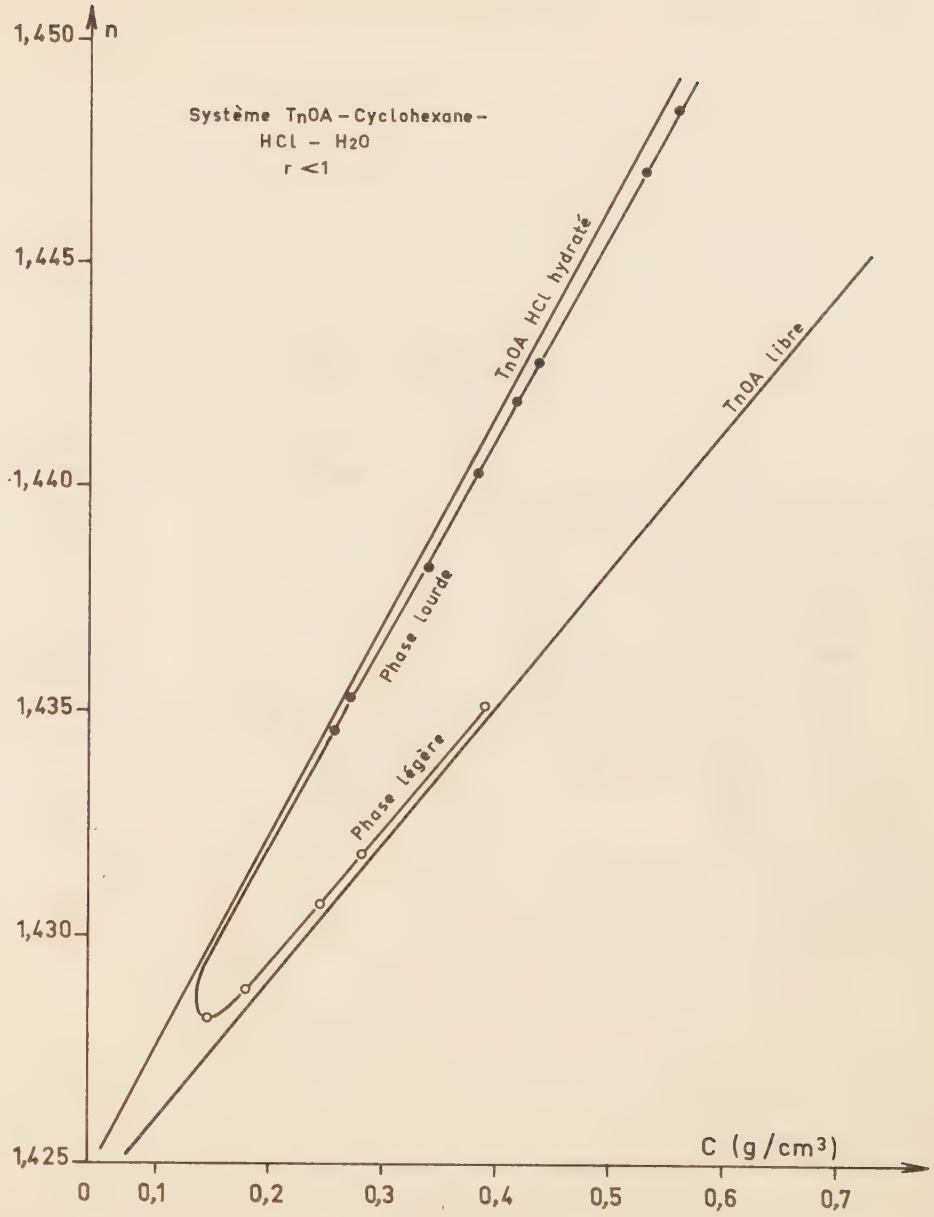
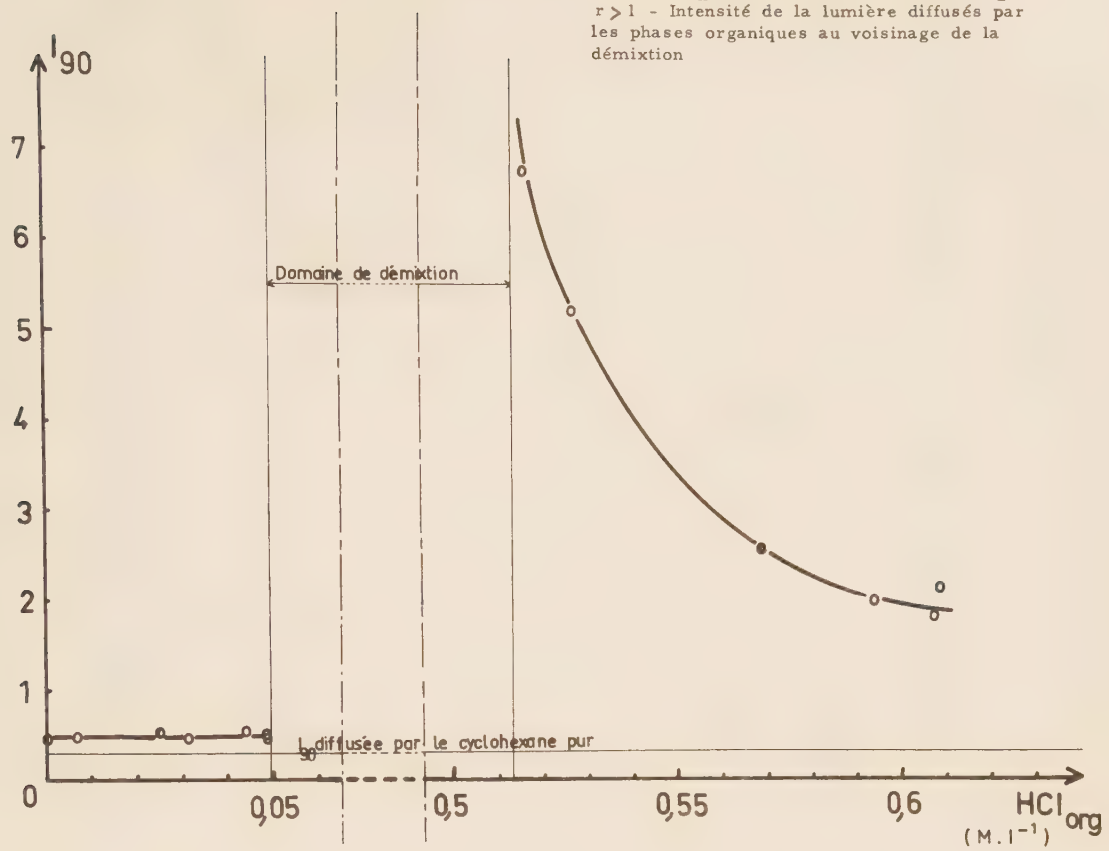


Figure 16

Valeur des indices de réfraction à 546 mμ des phases organiques

Figure 17

Système T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O - $r > 1$ - Intensité de la lumière diffusés par les phases organiques au voisinage de la démixtion



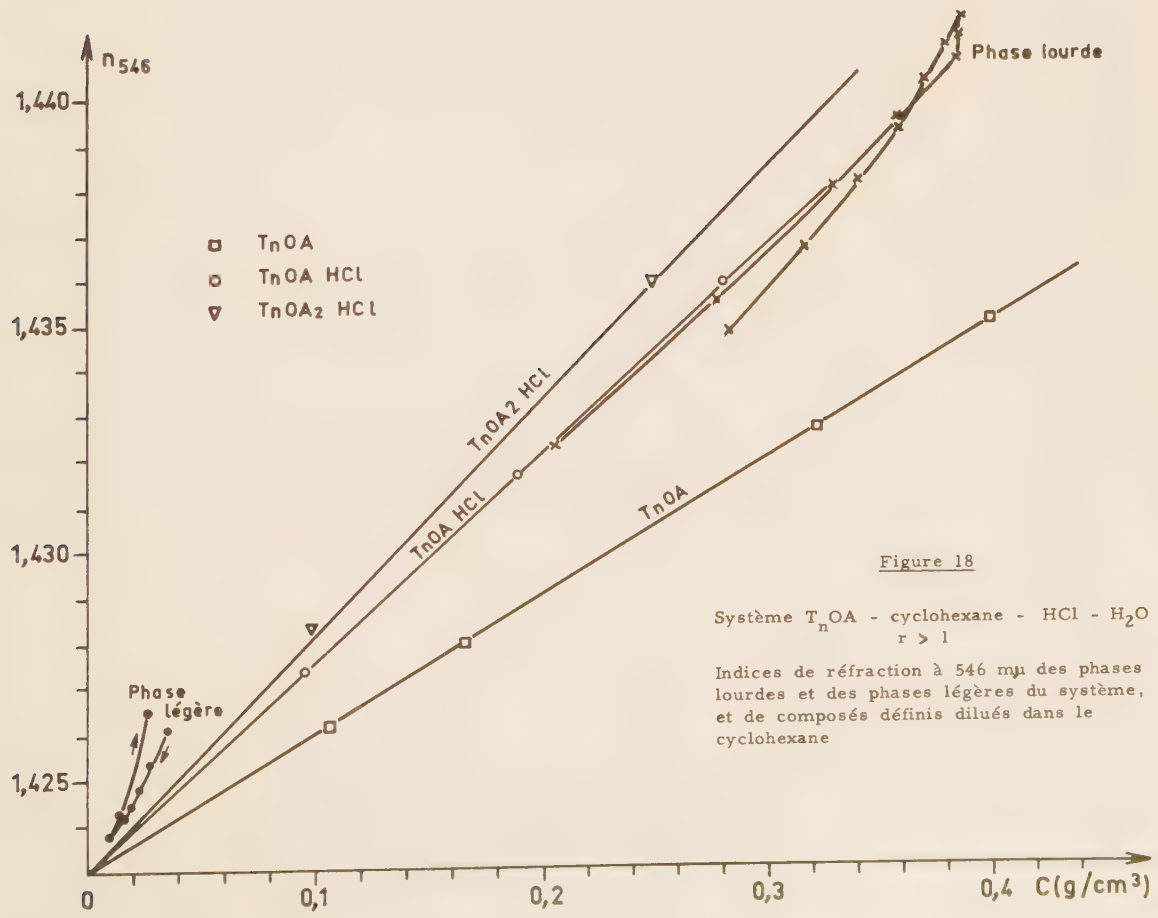


Figure 18

Système T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O
$r > 1$

Indices de réfraction à 546 mμ des phases lourdes et des phases légères du système, et de composés définis dilués dans le cyclohexane

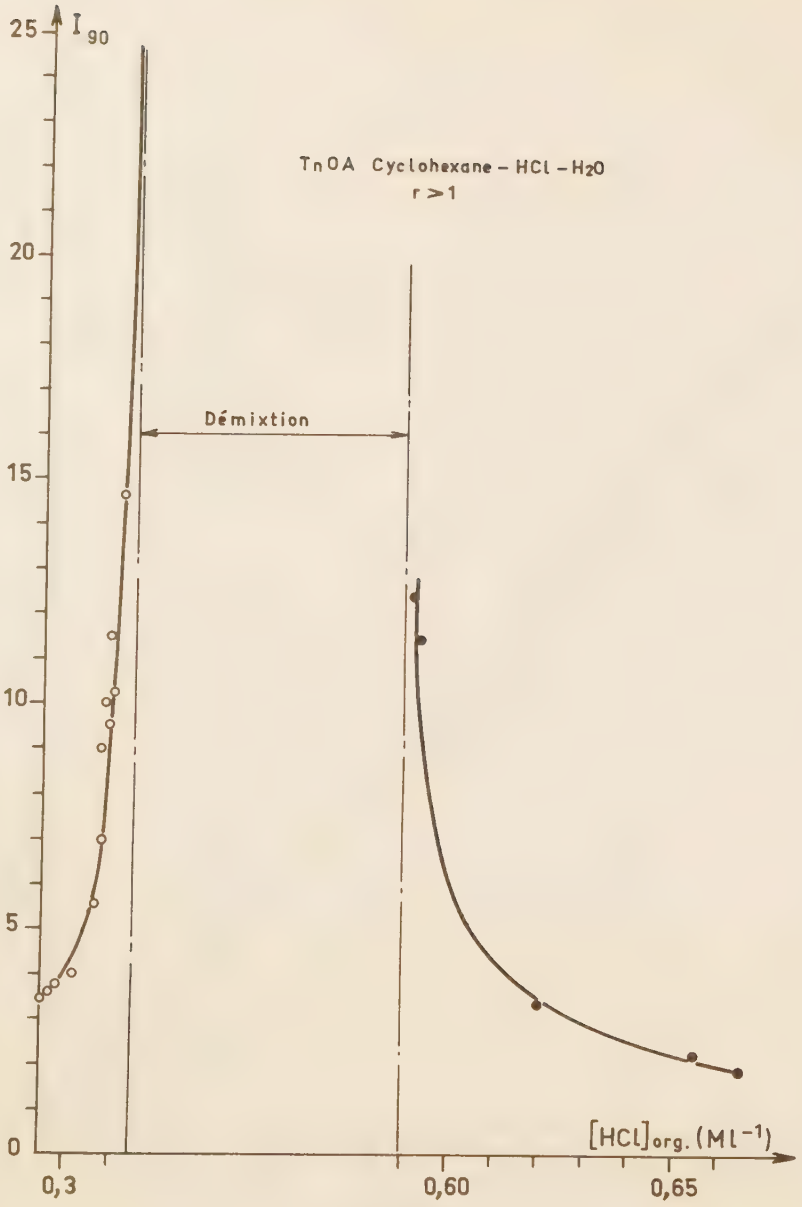


Figure 19

Intensité diffusée à 90° par les phases organiques avant et après la lacune de démixtion

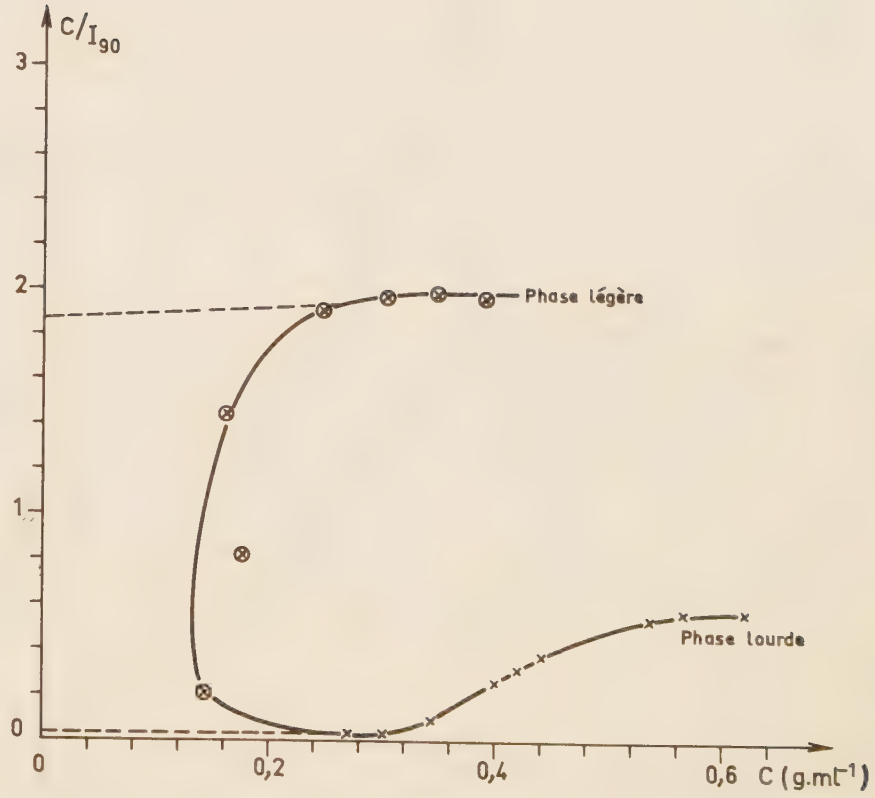


Figure 20

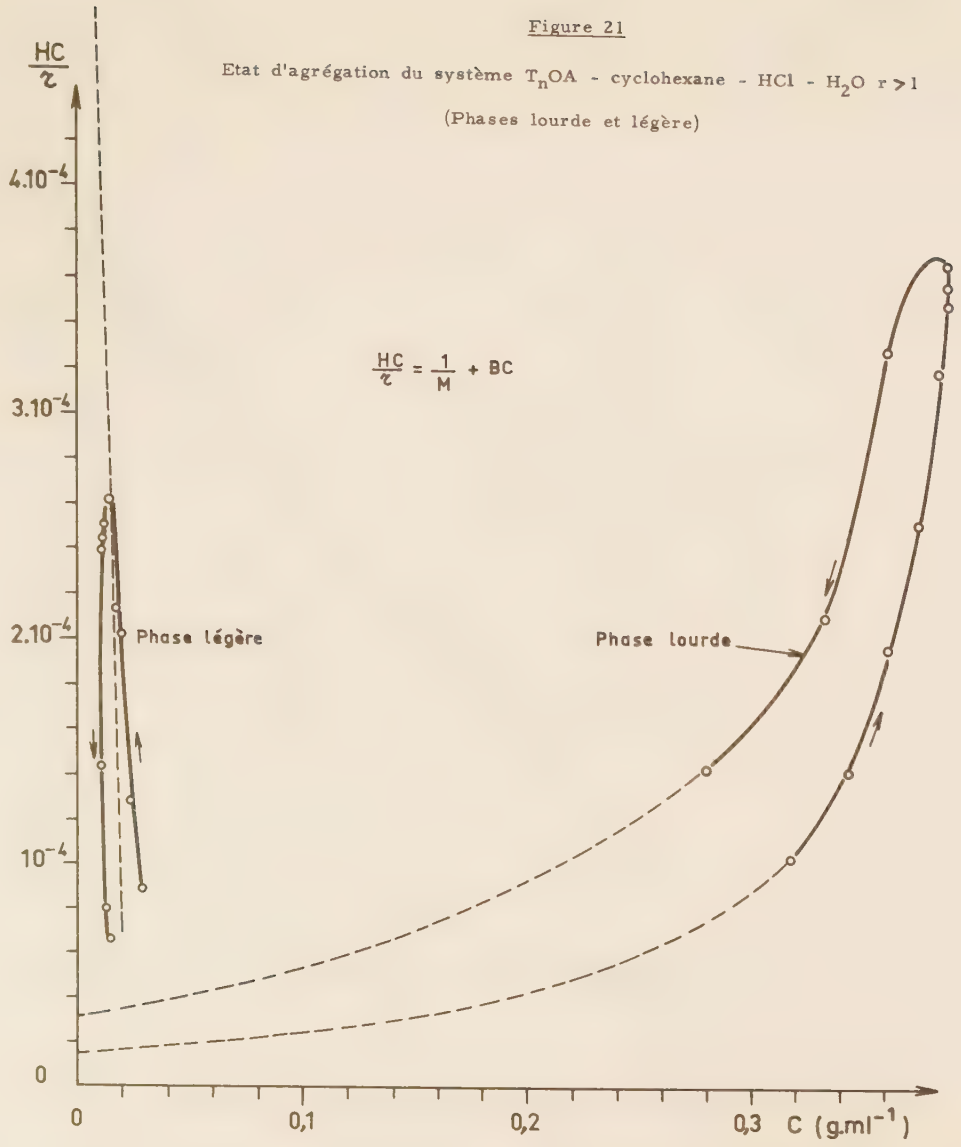
Valeurs du rapport $\frac{C}{190}$ pour les phases organiques, lourdes et légères du système T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O (r > 1)

Détermination des masses molaires

Figure 21

Etat d'agrégation du système T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O r > 1

(Phases lourde et légère)



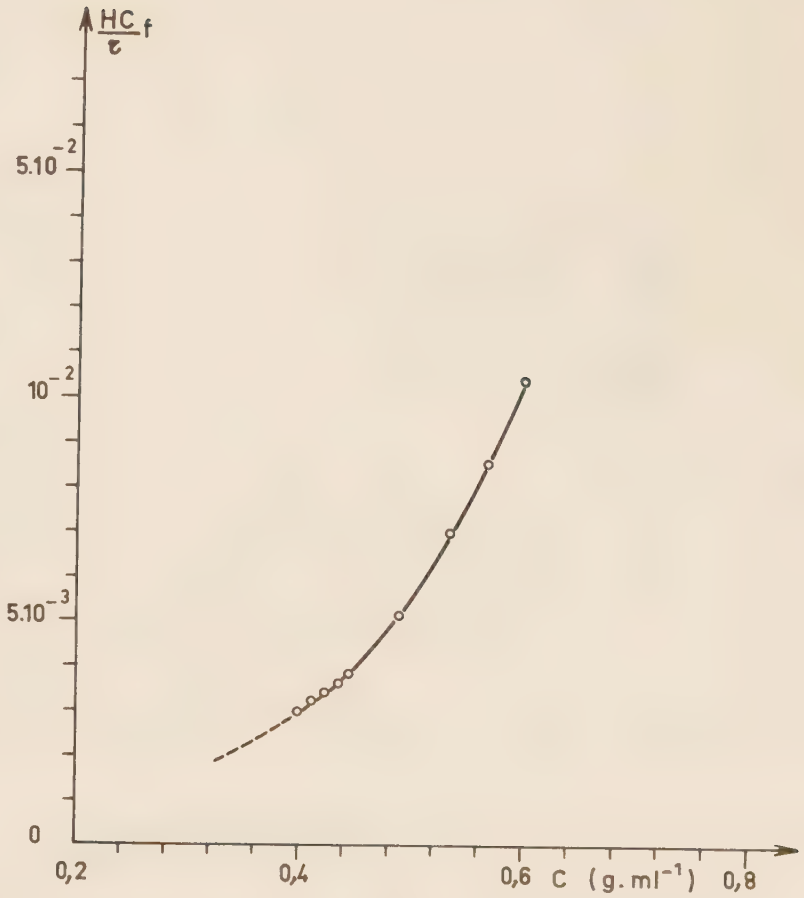
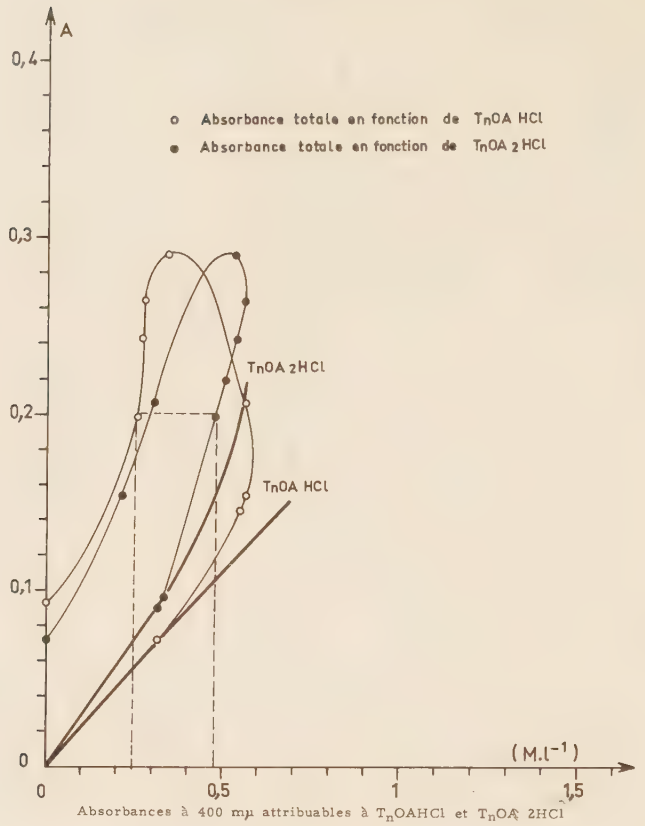


Figure 22

Système T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O

Etat d'agrégation des phases organiques non dédoublées où r ≃ 1,6

Figure 23



Absorbances à 400 mμ attribuables à T_nOAHCl et $T_nOA_2^{\bullet}2HCl$ pendant la démixtion

(T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O - r > 1)

Figure 24

Correspondance entre viscosité et débit d'ultrafiltration de solutions non associées

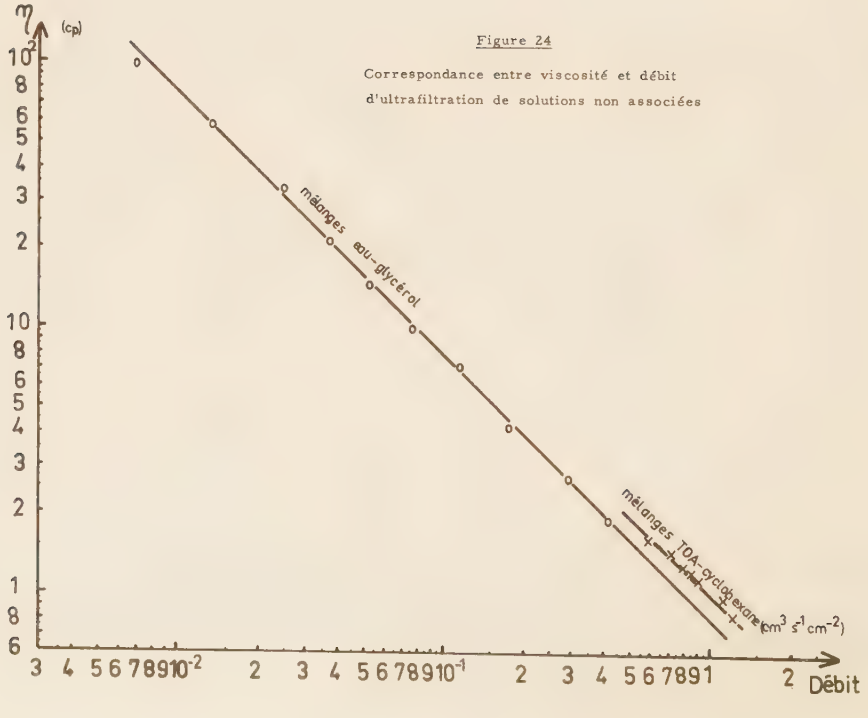
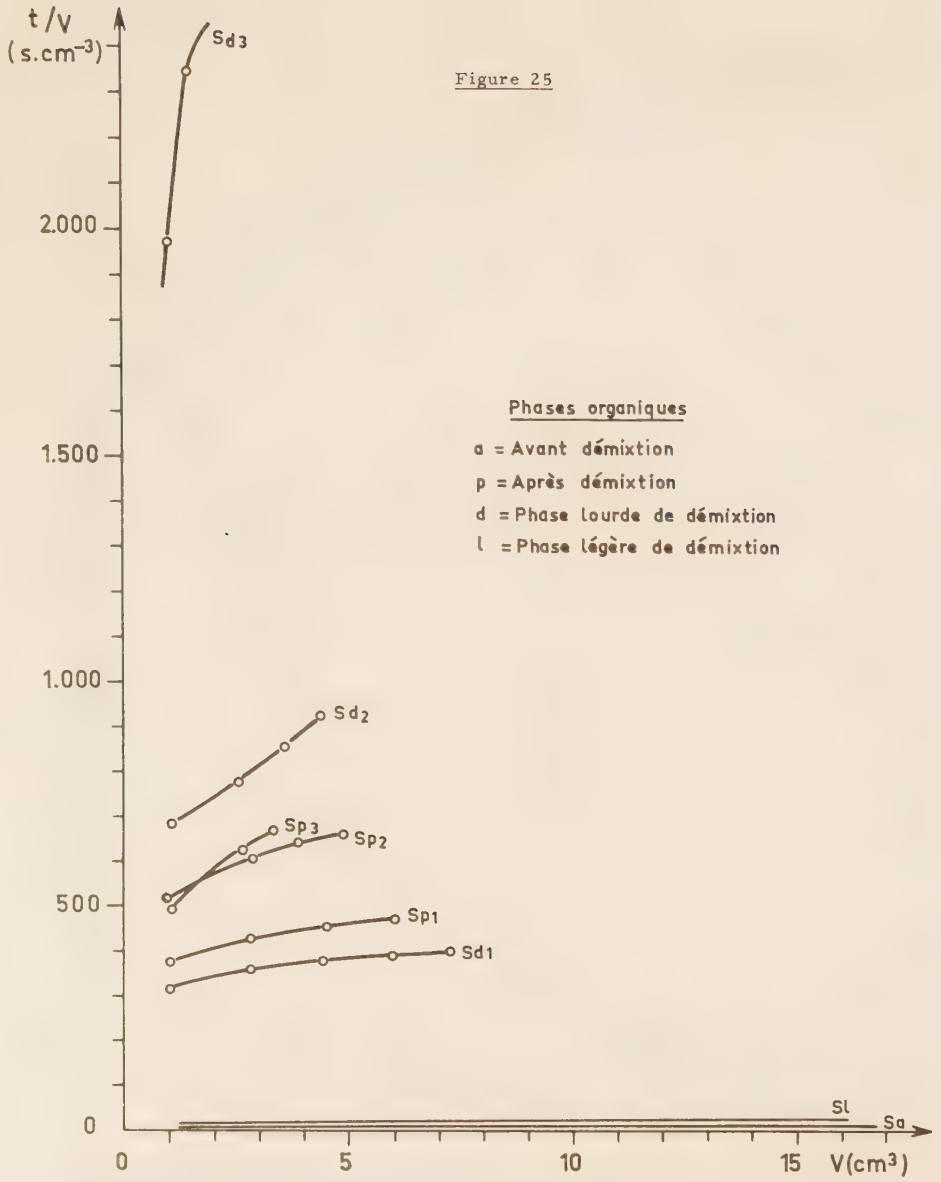
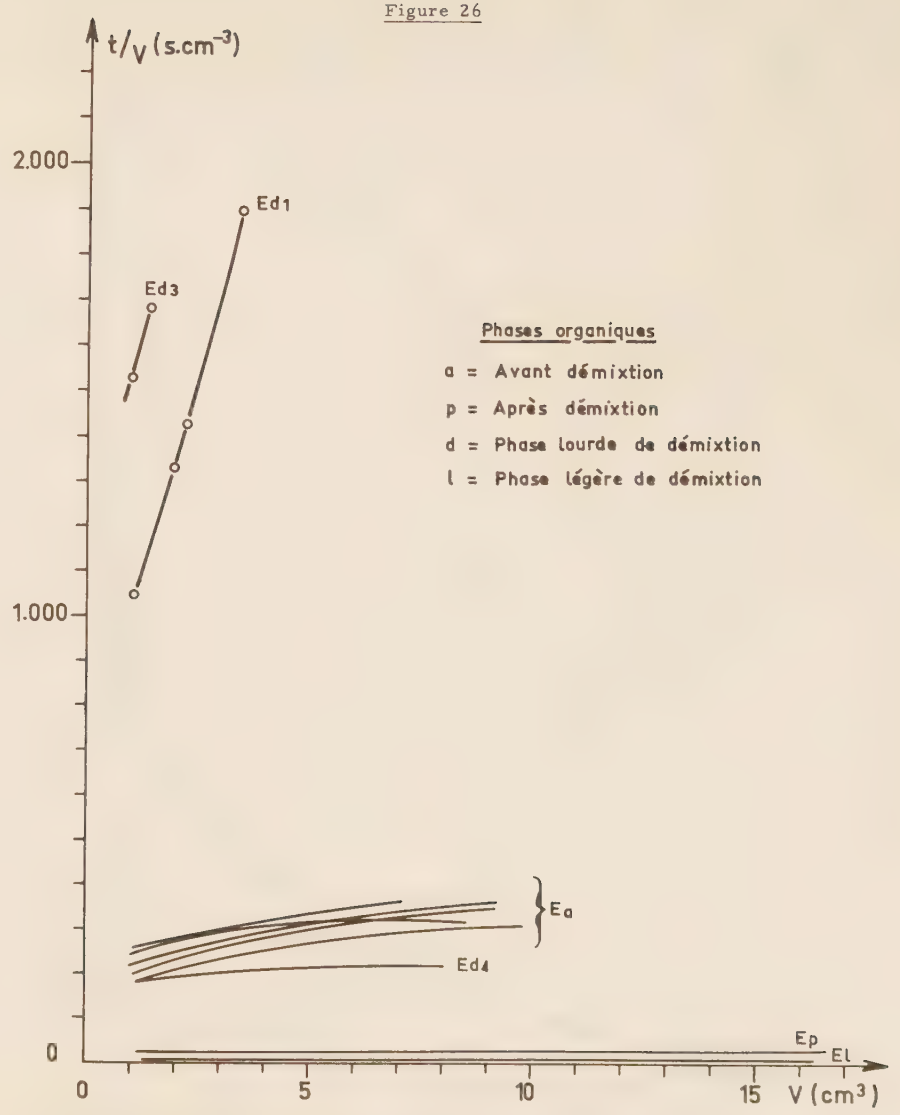


Figure 25



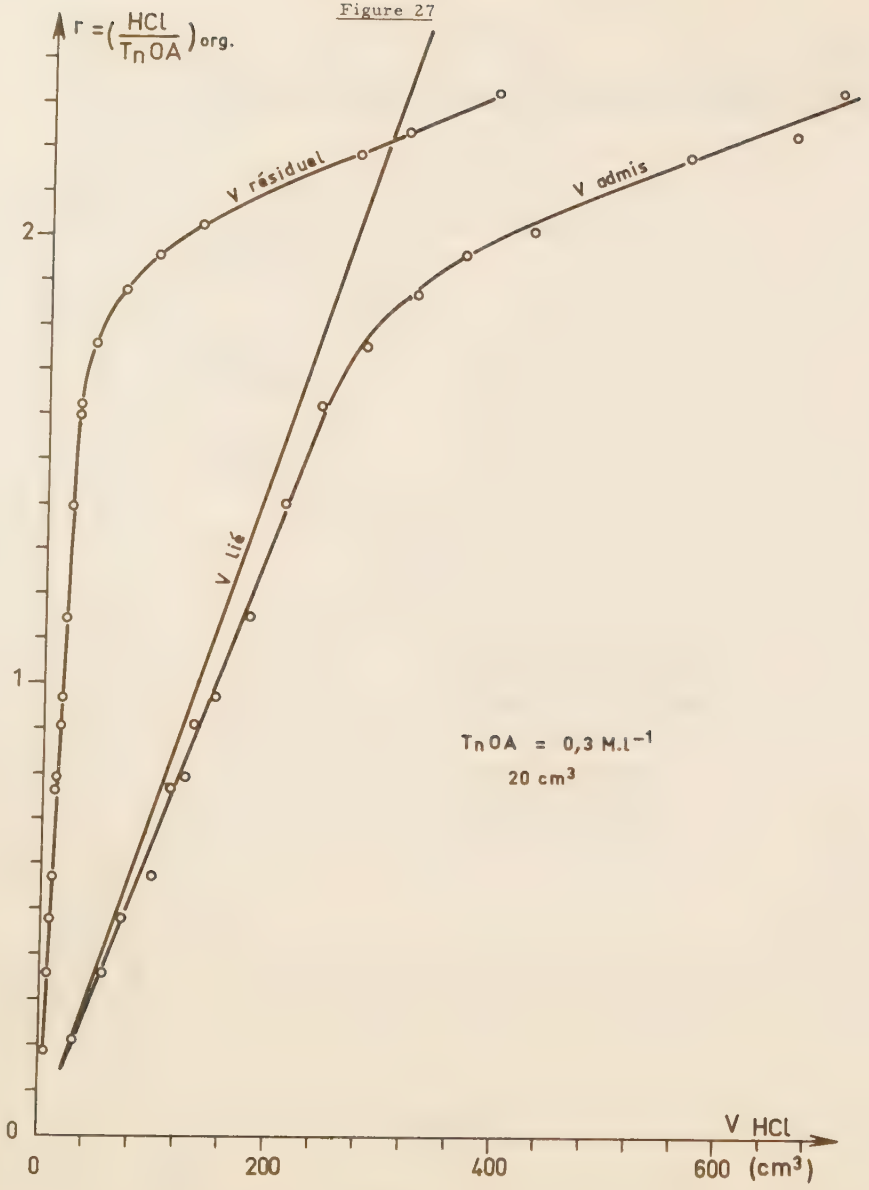
Recherche des résidus d'ultrafiltration T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O - r < 1

Figure 26



Recherche des résidus d'ultrafiltration T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O - r > 1

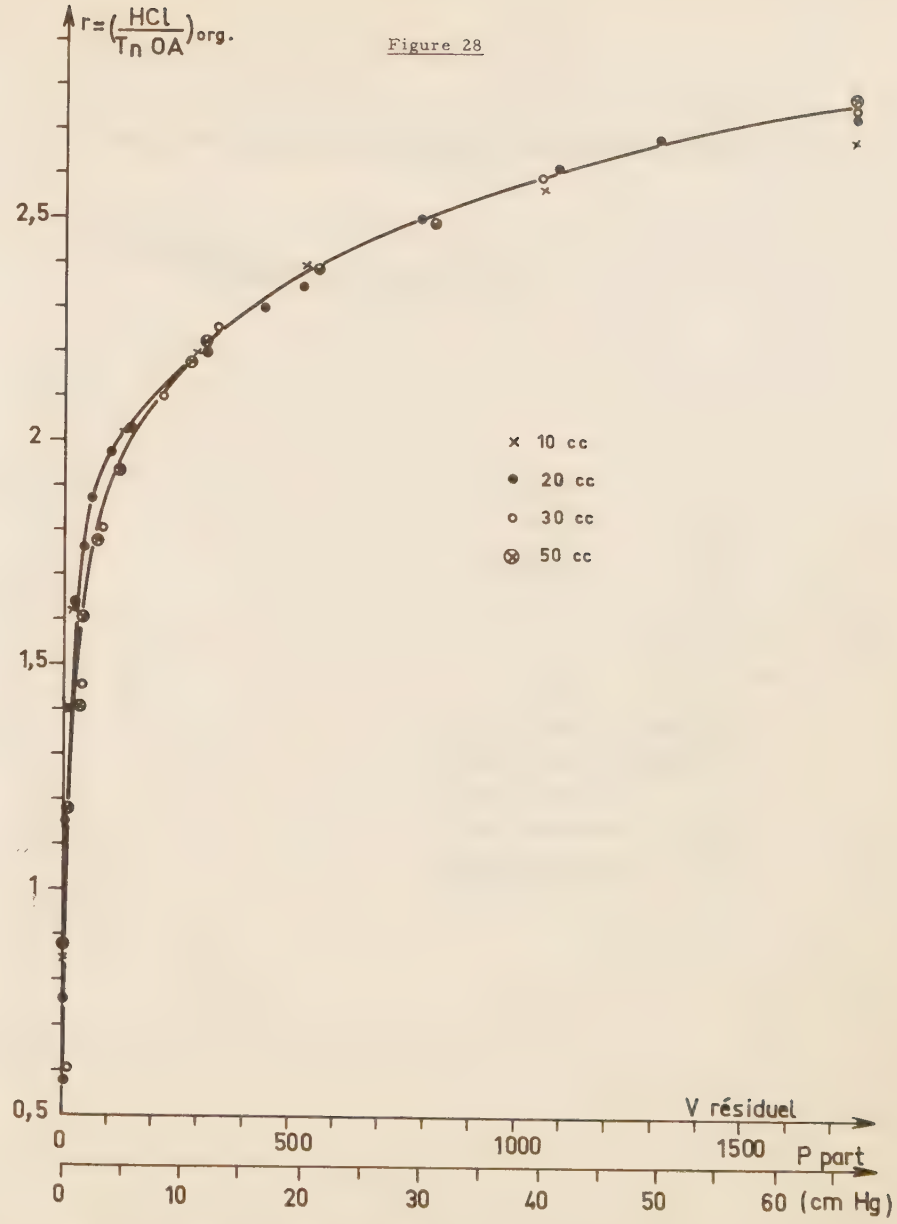
Figure 27



Système T_nOA - cyclohexane - HCl - azote 30°C

Extraction de l'acide, courbe d'équilibre

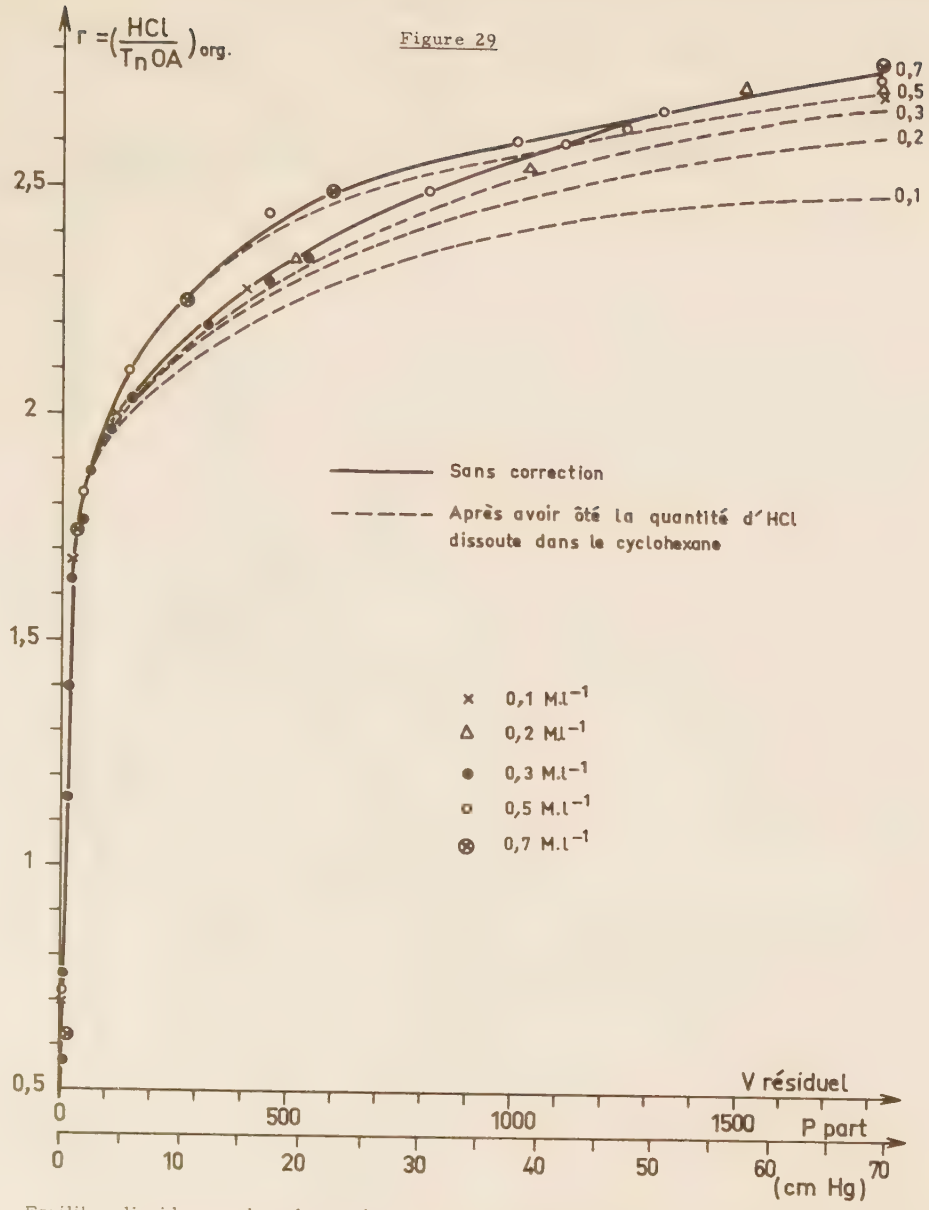
Figure 28



Equilibre liquide-gaz dans le système T_nOA - cyclohexane - HCl -azote-30°C

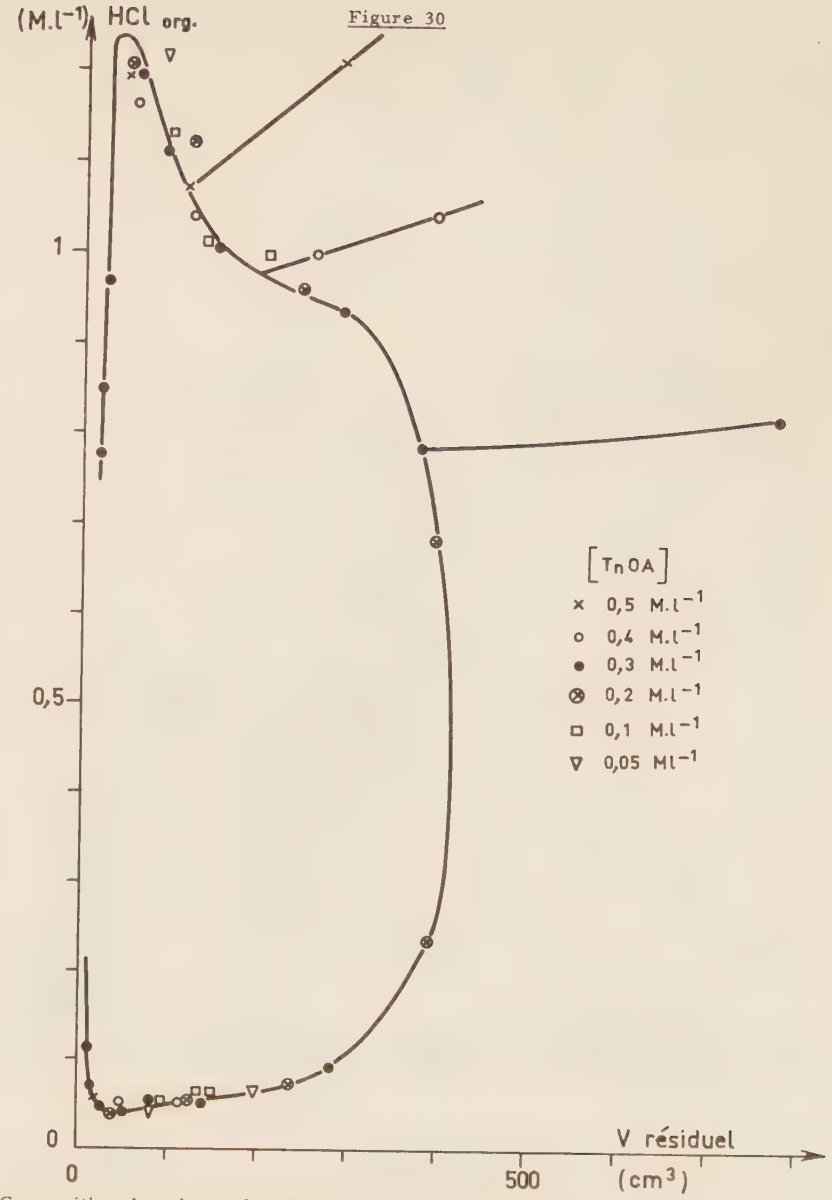
pour T_nOA = 0,3 $M.l^{-1}$ et divers volumes de phase organique

Figure 29



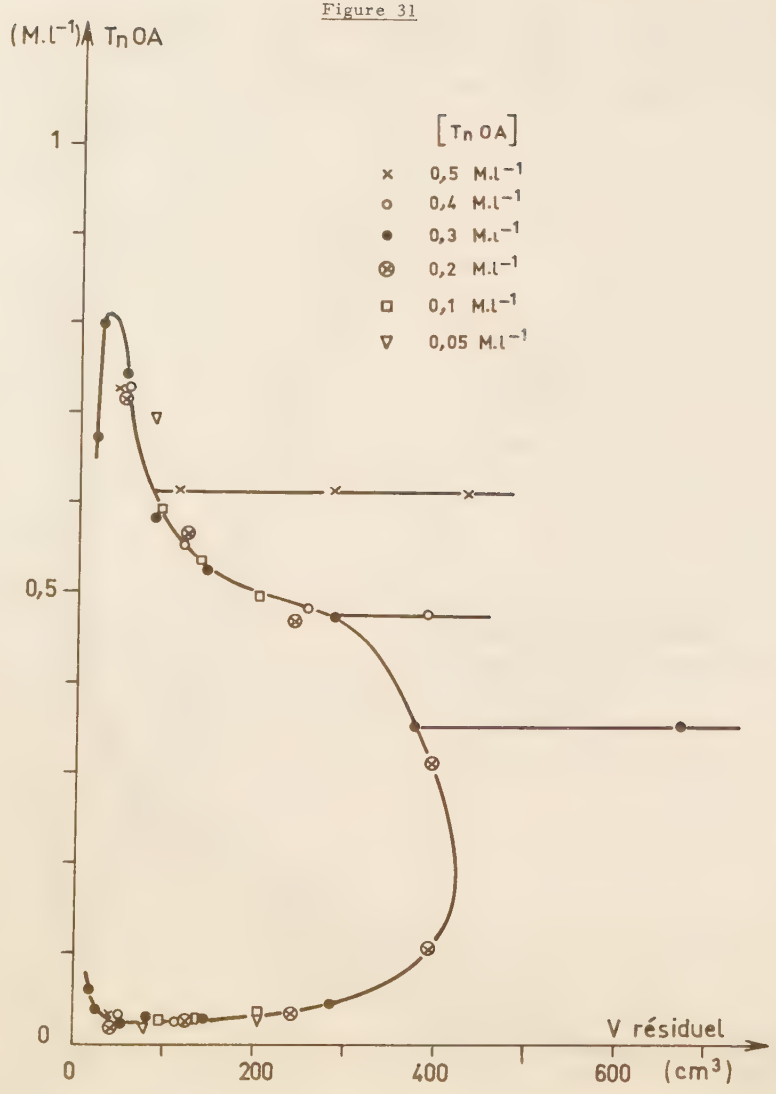
Equilibre liquide gaz dans le système T_nOA - cyclohexane - HCl - azote 30°C pour des amines de diverses molarités

Figure 30



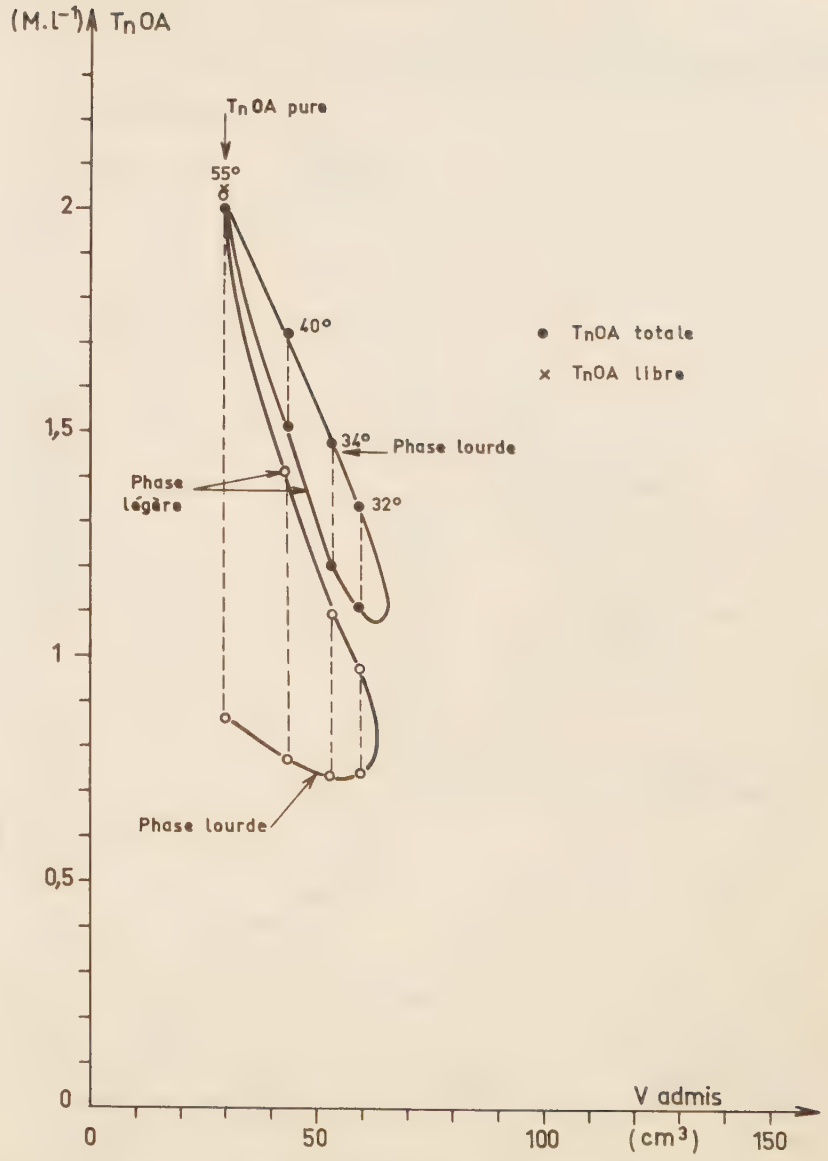
Composition des phases lourde et légère du système T_nOA - hexane - HCl azote à 30°C. Lacune $r > 1$

Figure 31



Composition des phases lourde et légère du système T_nOA - hexane - HCl azote à 30°C. Lacune r > 1

Figure 32



Système T_nOA - cyclohexane - HCl - azote 30°C
Composition des phases lourde et légère de la lacune r < 1

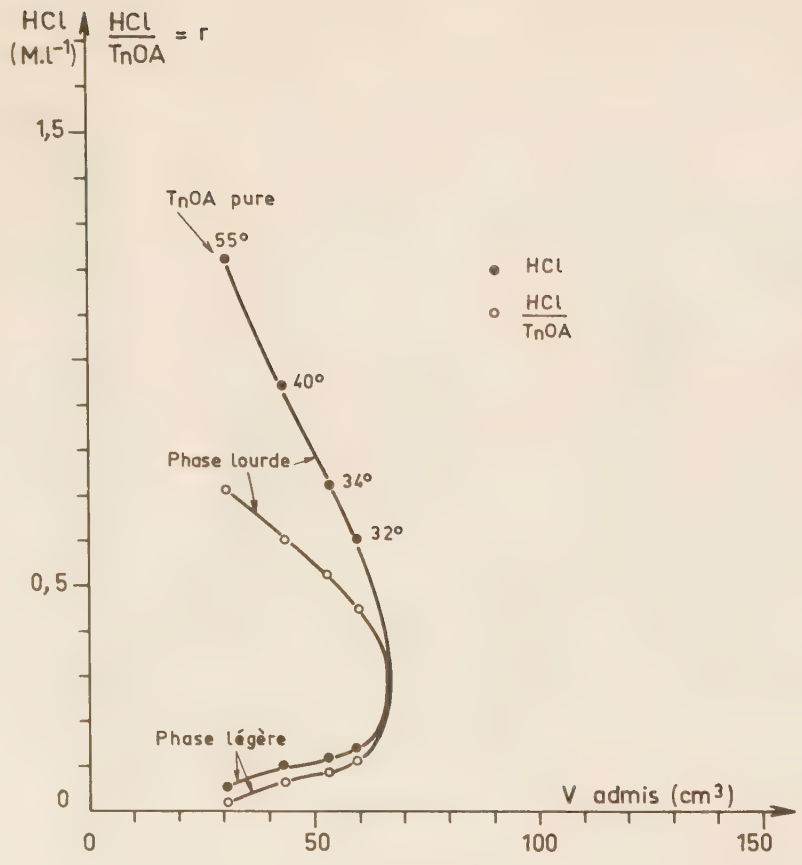


Figure 33

Système T_nOA - cyclohexane - HCl - azote - 30°C

Composition des phases lourde et légère de la lacune $r < 1$

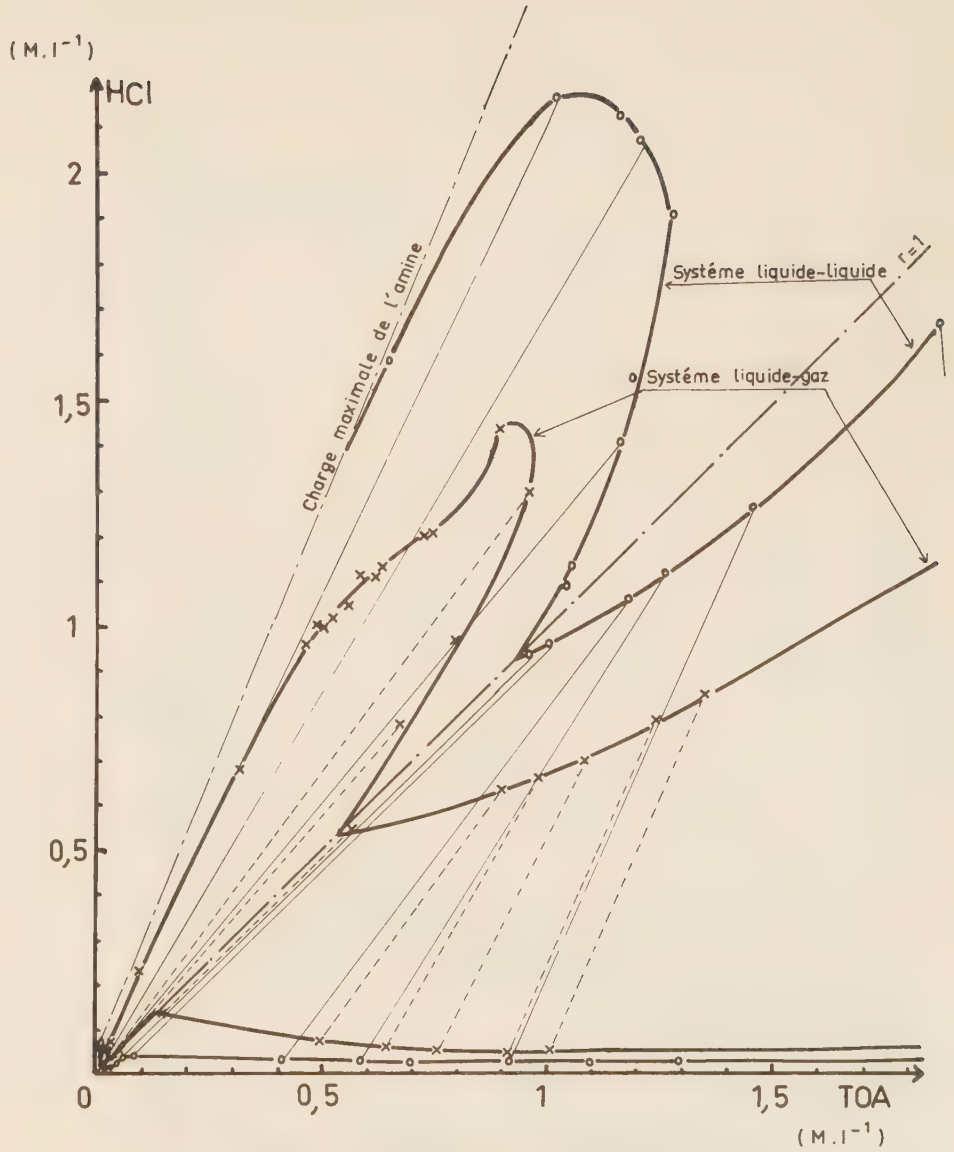


Figure 34

Systèmes T_nOA - hexane - HCl - azote - 30°C et T_nOA - hexane - HCl - H_2O - 30°C lacunes de démixtion.

Figure 35

Système T_nOA - hexane - HCl - azote 30°C.
Lumière diffusée au voisinage des lacunes r<1 et r>1
(T_nOA = 0,43 $M.l^{-1}$)

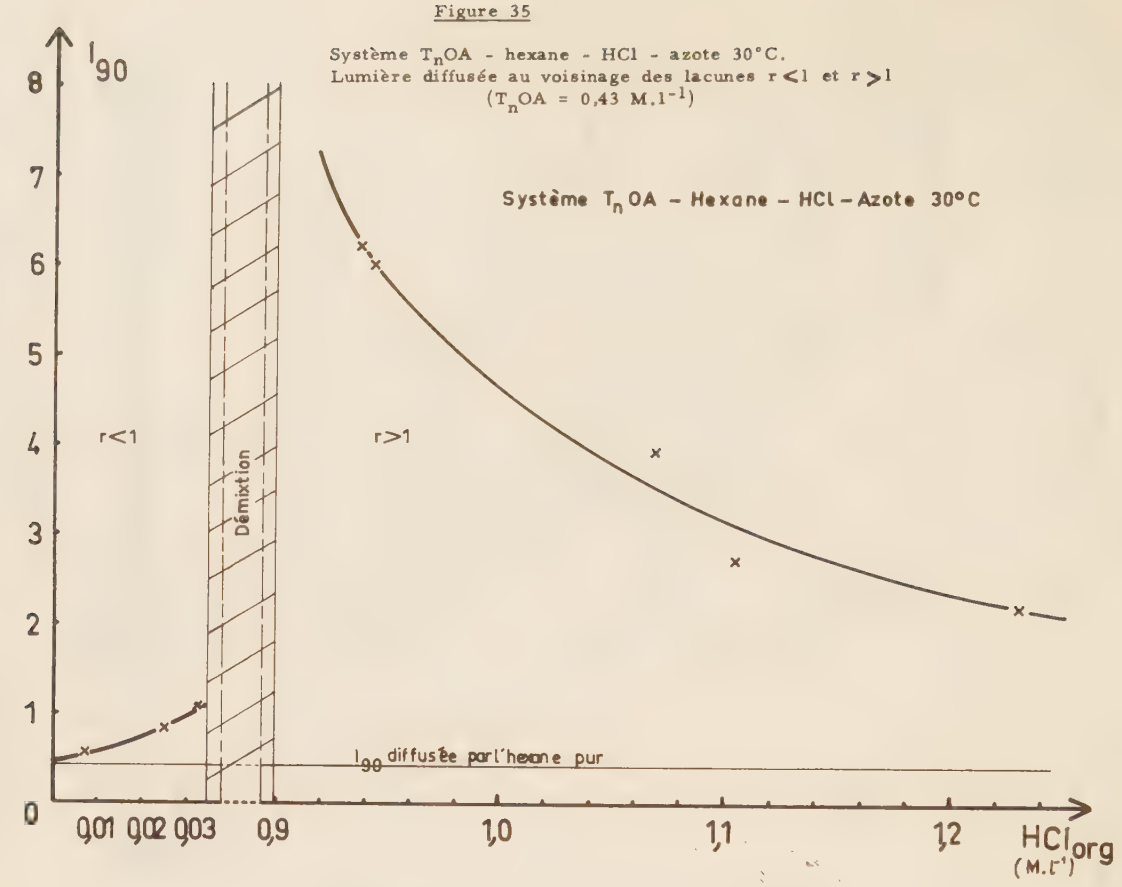


Figure 36

Système T_nOA - hexane - HCl - azote 30°C
Intensité de la lumière diffusée par la phase organique (T_nOA = 0,85 $M.l^{-1}$)

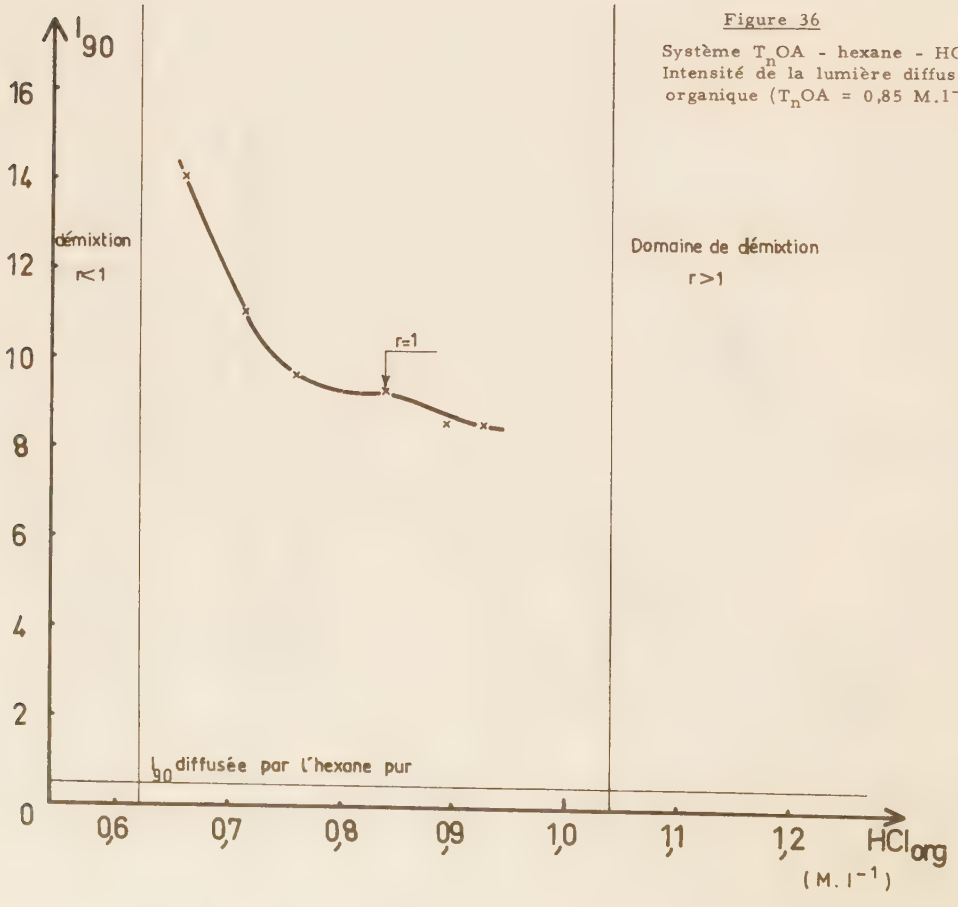
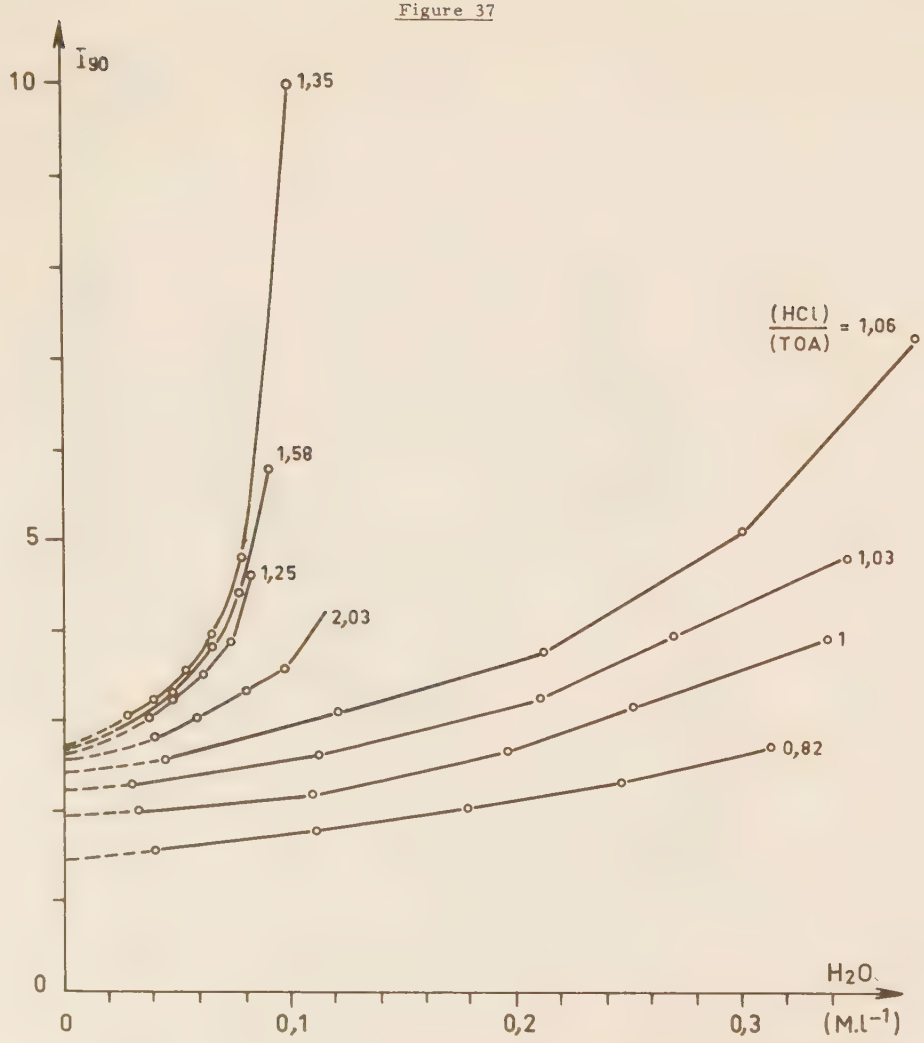


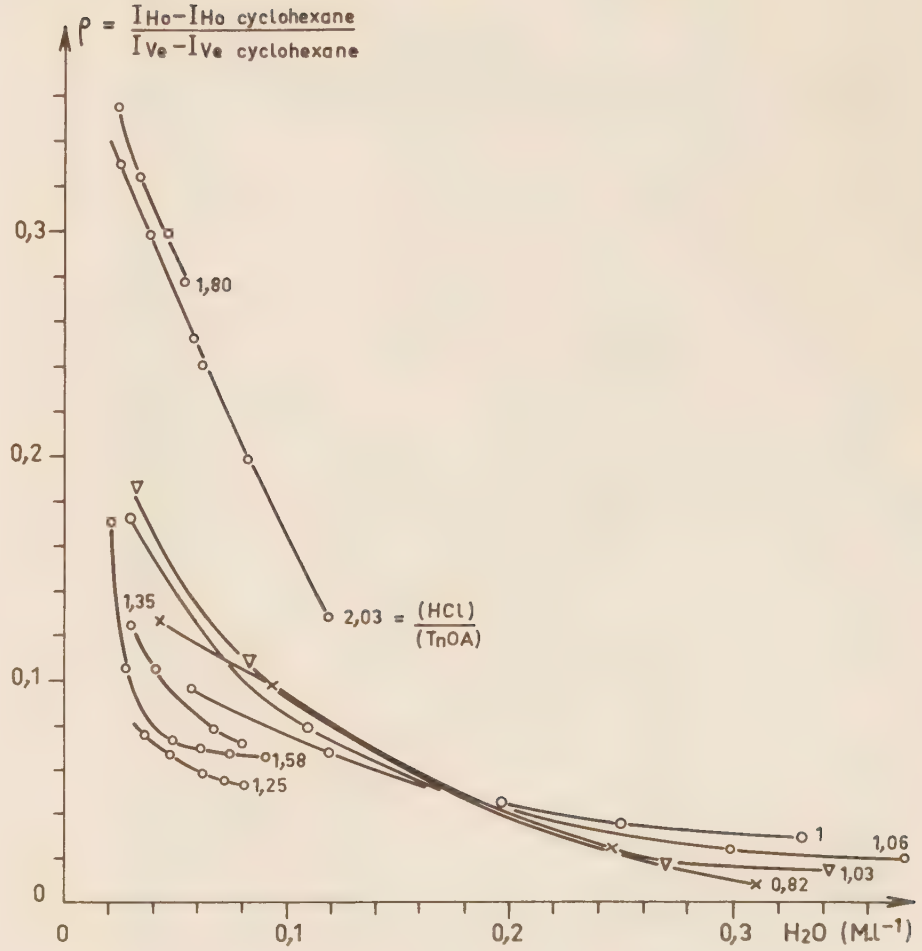
Figure 37



Intensité de la lumière diffusée à 90° par des phases organiques présentant les mêmes valeurs du rapport $\frac{HCl}{T_nOA}$, lorsque la concentration en eau varie

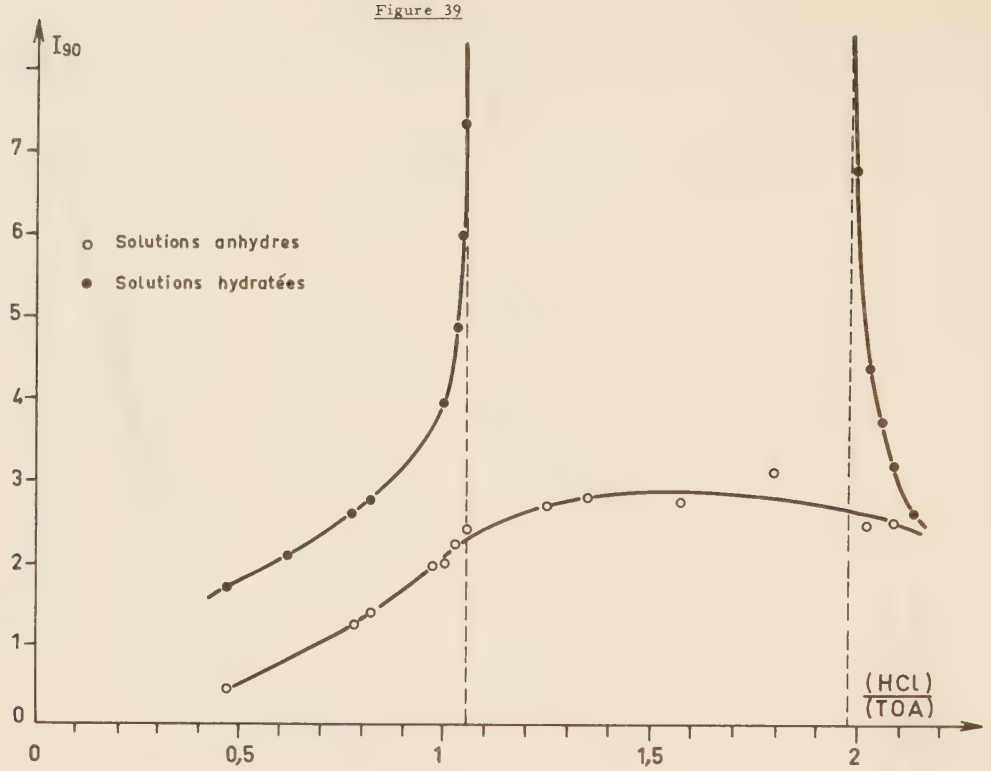
(T_nOA - cyclohexane - HCl)

Figure 38



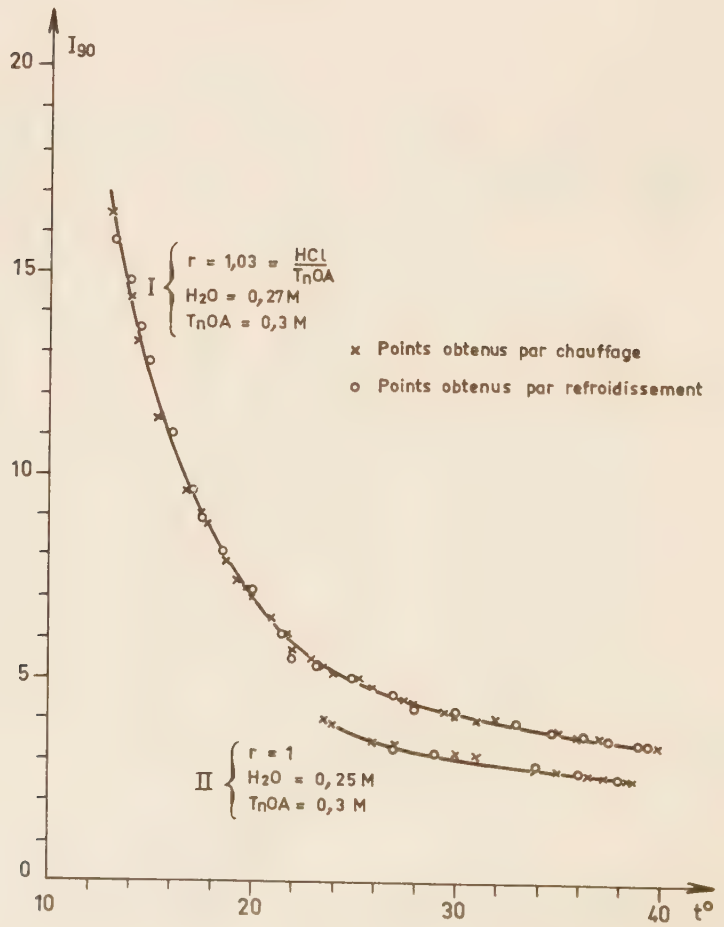
Valeurs du facteur de dépolarisation des phases organiques lorsque la concentration en eau varie et pour $\frac{HCl}{T_nOA}$ = constante

Figure 39



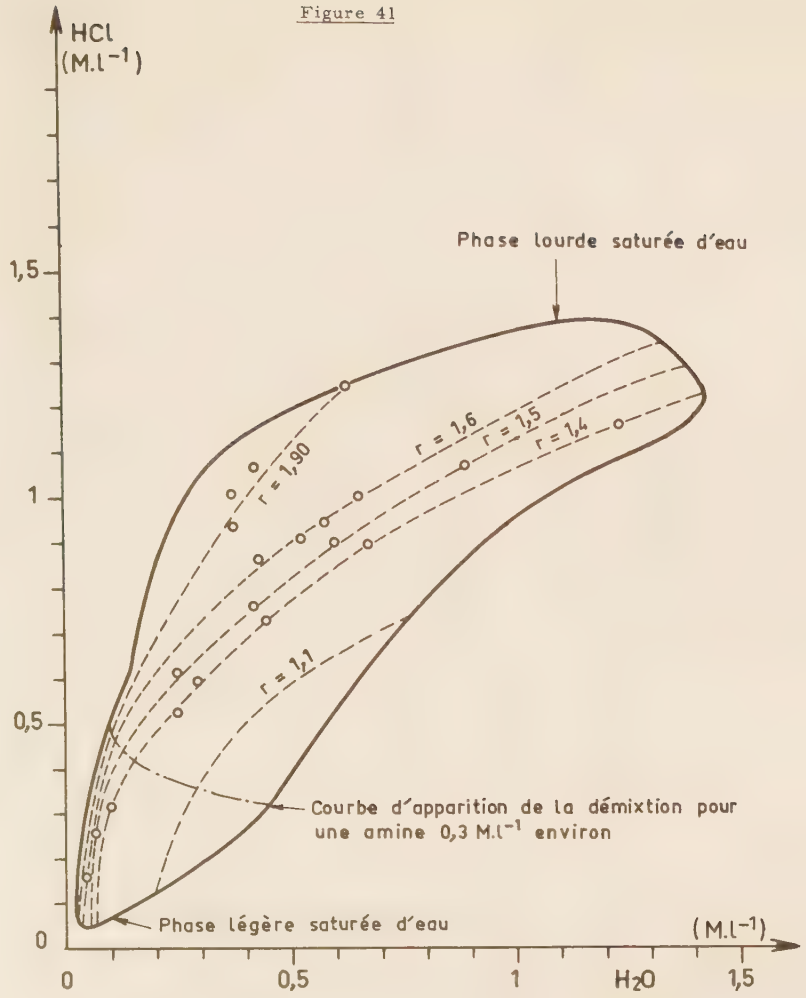
Intensité de la lumière diffusée à 90° par les solutions organiques anhydres et saturées d'eau tout au long de la charge en acide. Systèmes T_nOA - cyclohexane - HCl - 30°C

Figure 40



Intensité de la lumière diffusée à 90°C par les solutions I et II lorsque la température varie

Figure 41



Evolution des phases lourdes et légères depuis l'apparition de la démixtion jusqu'à la saturation en eau

Système T_nOA - cyclohexane - HCl 30°C $r > 1$

Valeurs de l'intensité diffusée et du facteur de dépolarisation au cours de la charge en eau de la phase organique

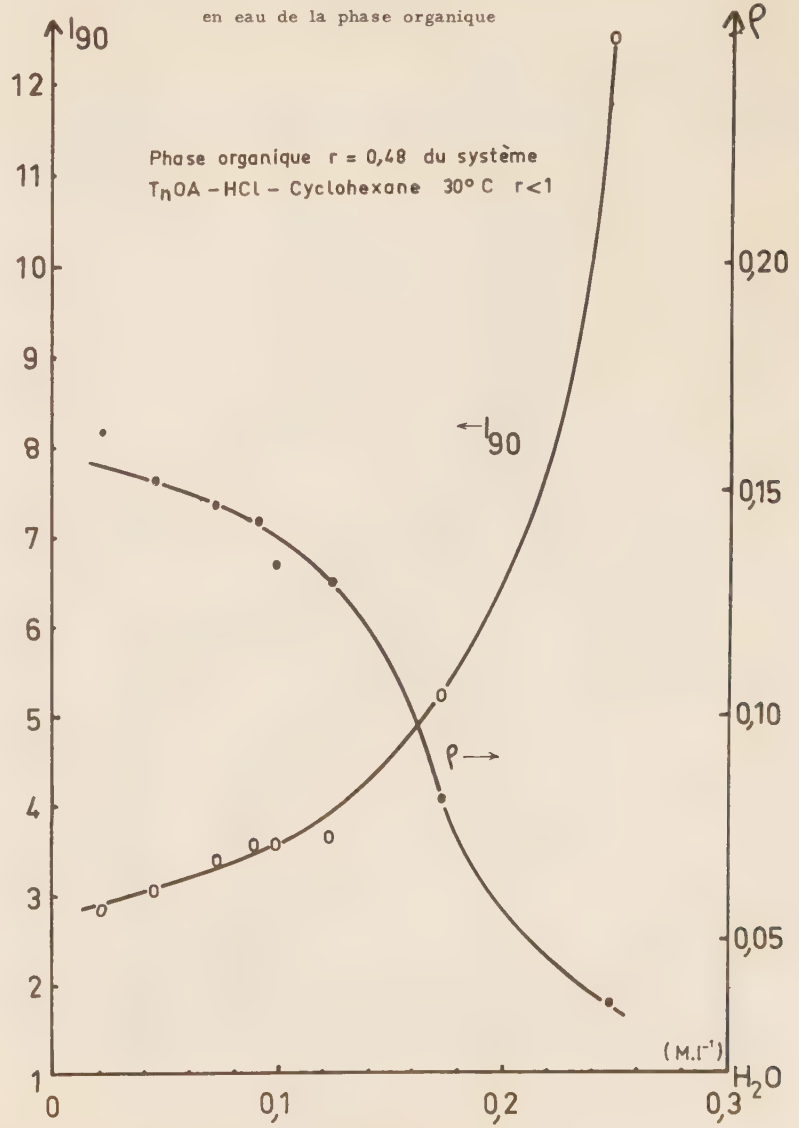
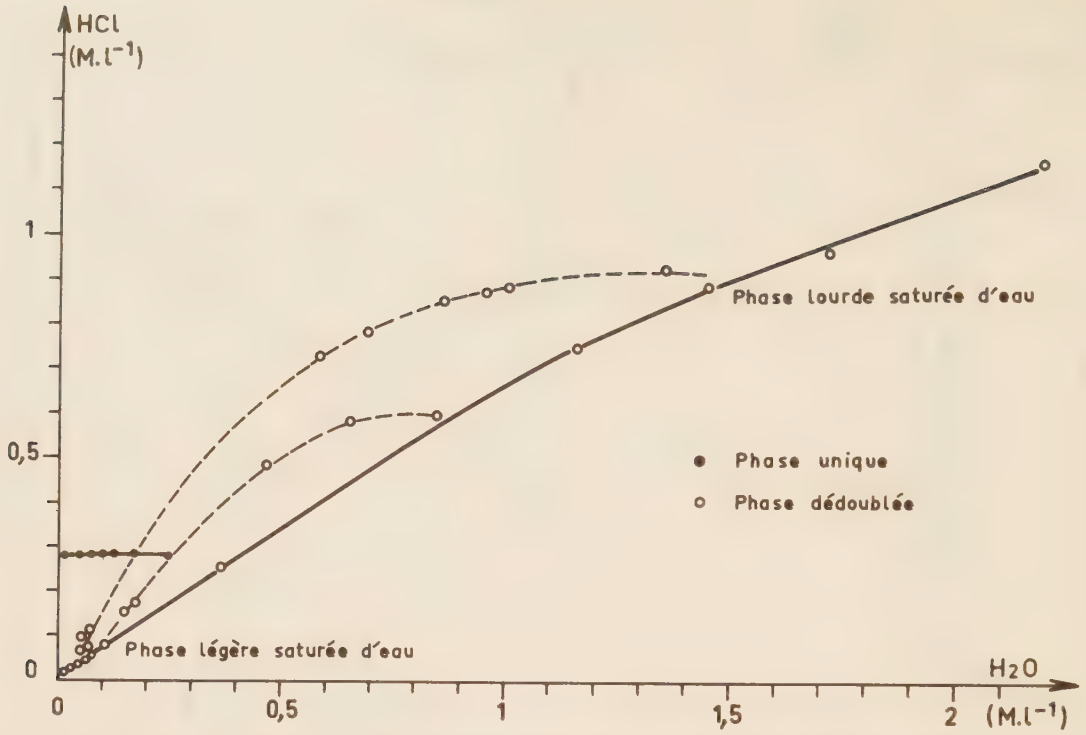


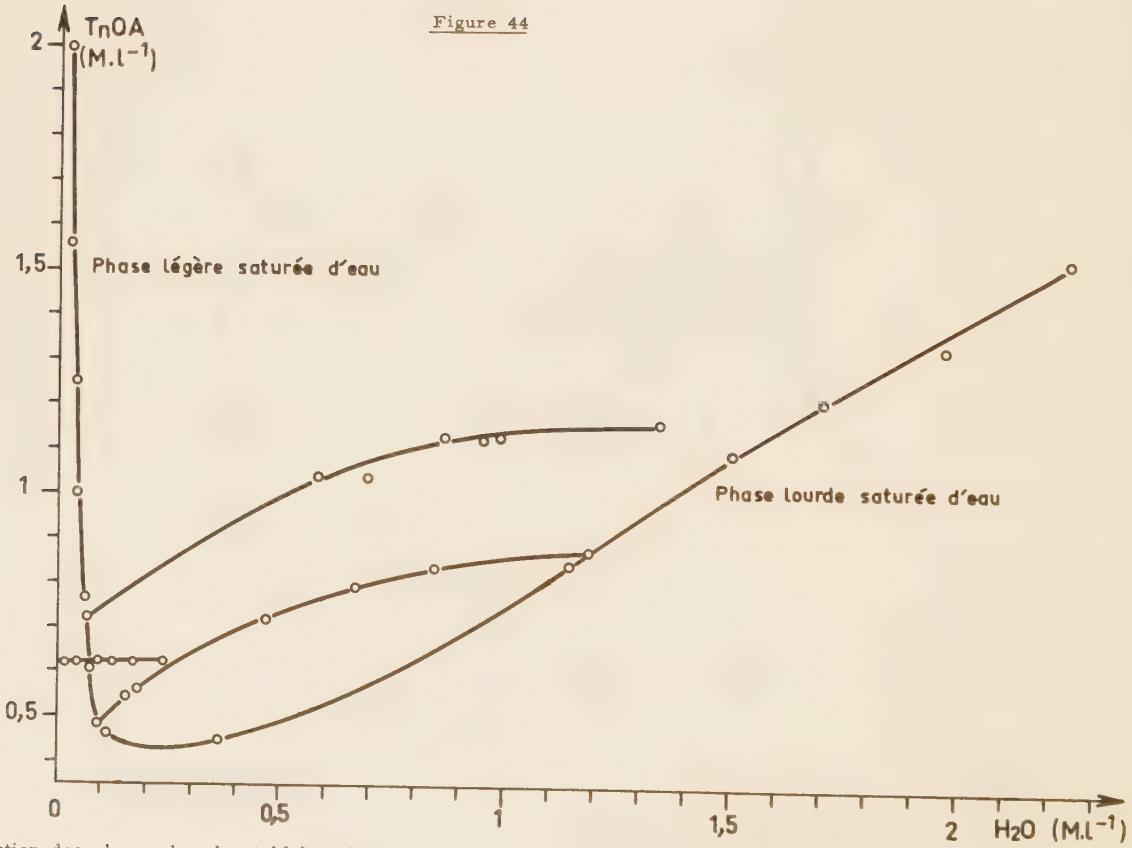
Figure 42

Figure 43



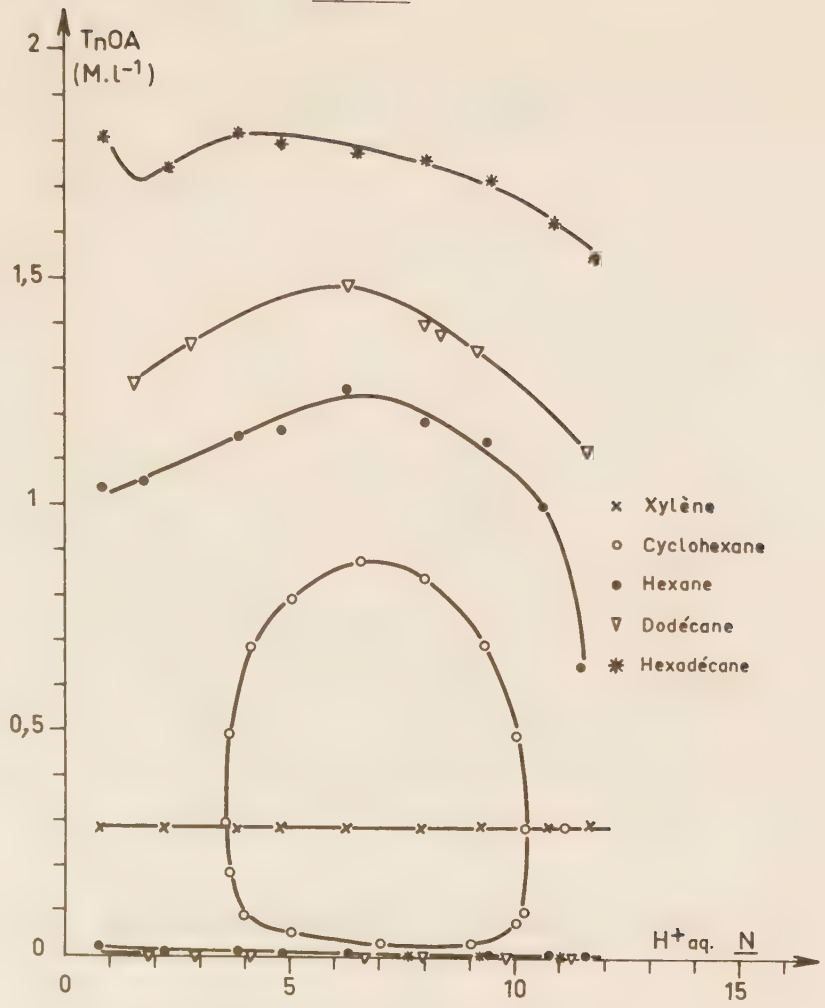
Evolution des phases lourdes et légères depuis l'apparition de la démixtion jusqu'à la saturation en eau pour deux phases du système T_nOA - cyclohexane - HCl - 30°C $r < 1$

Figure 44



Evolution des phases lourde et légère de l'apparition de la démixtion à la saturation en eau pour deux phases du système T_nOA - cyclohexane - HCl - 30°C $r > 1$

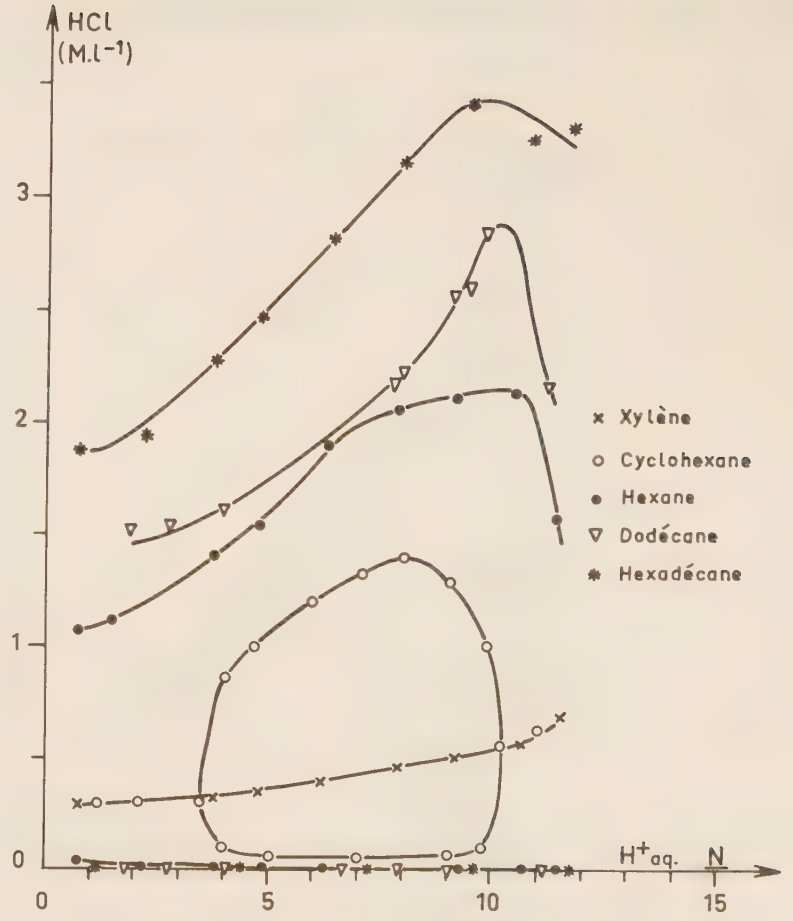
Figure 45



Influence du diluant sur la démixtion

Système T_nOA - diluant - HCl - H_2O - 30°C - r > 1. Concentration en amine

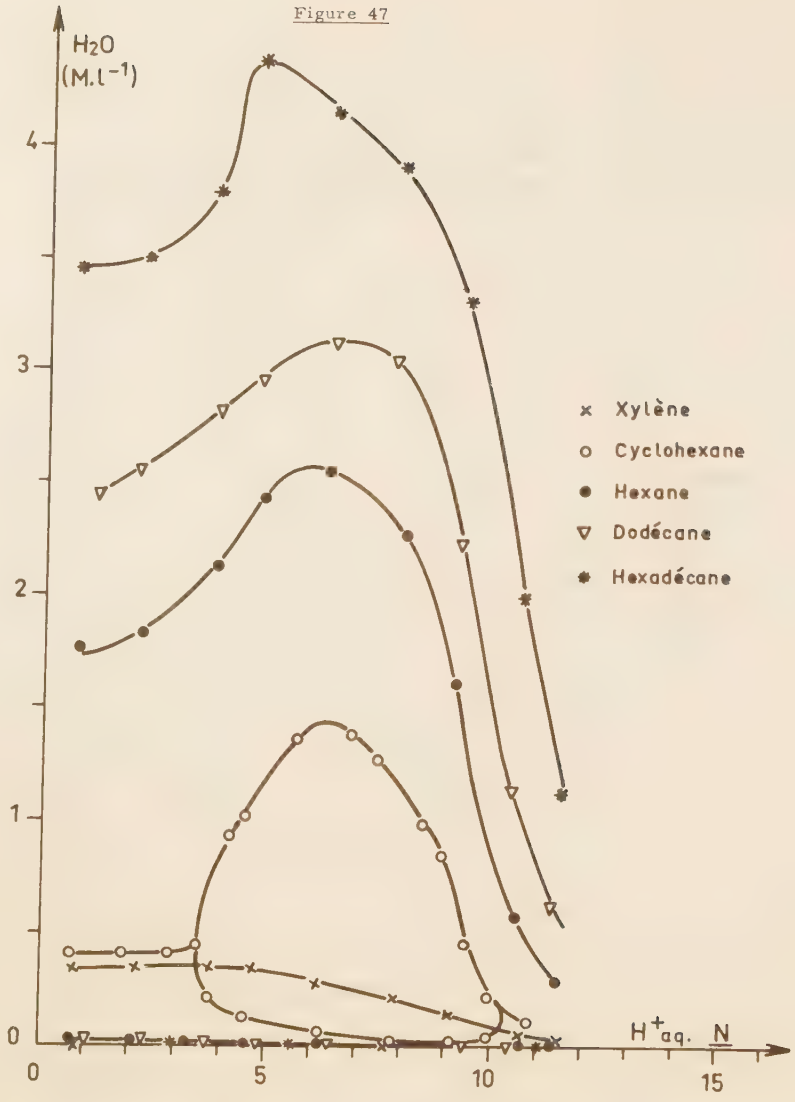
Figure 46



Influence du diluant sur la démixtion

Système T_nOA - diluant - HCl - H_2O - 30°C - r > 1. Concentration en acide

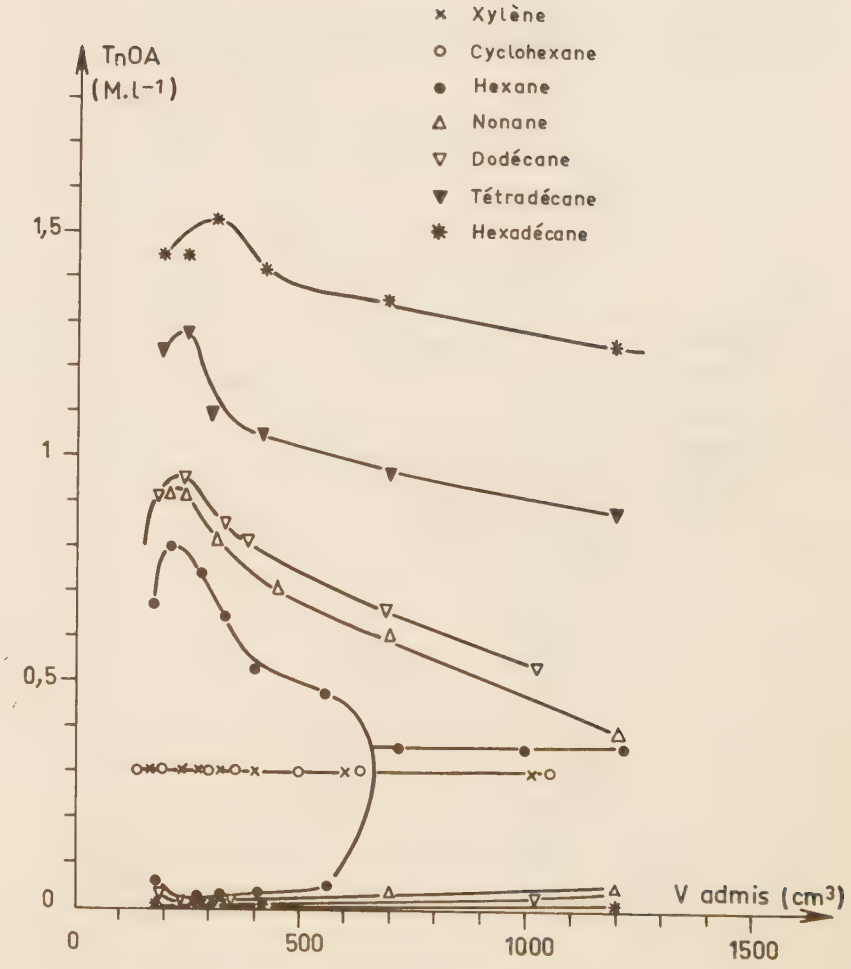
Figure 47



Influence du diluant sur la démixtion

Système T_nOA - diluant - HCl - H_2O - 30°C - r > 1. Concentration en eau

Figure 48

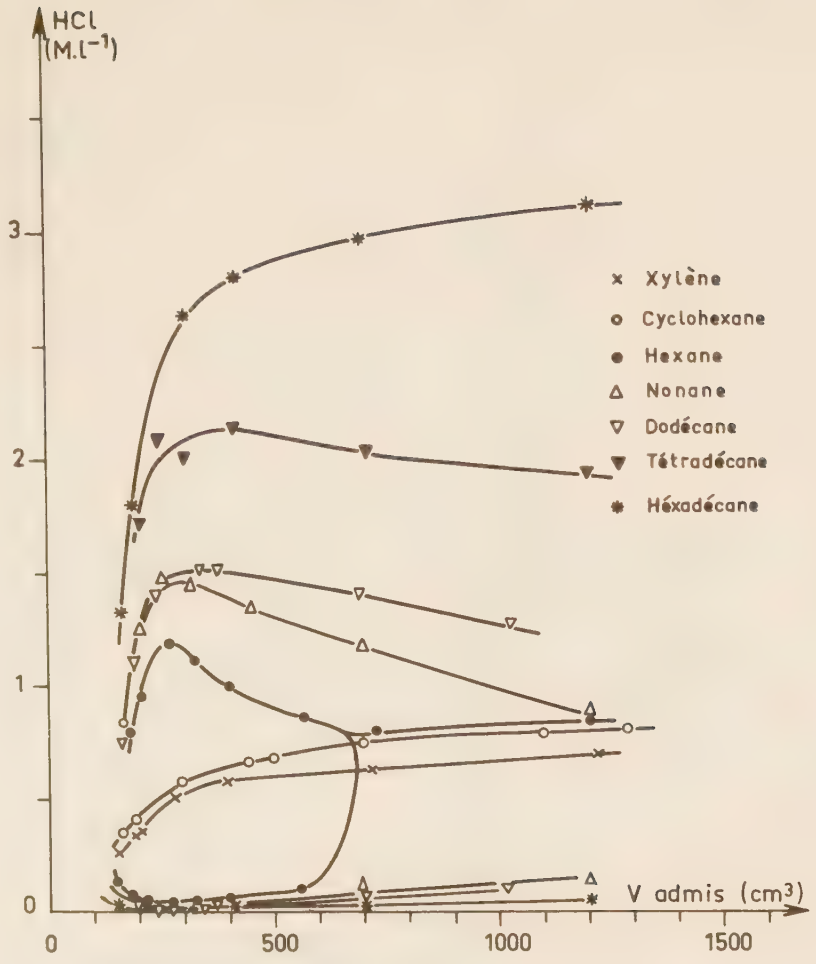


Influence du diluant sur la démixtion

Système T_nOA - diluant - HCl - azote 30°C r > 1

Concentration en amine

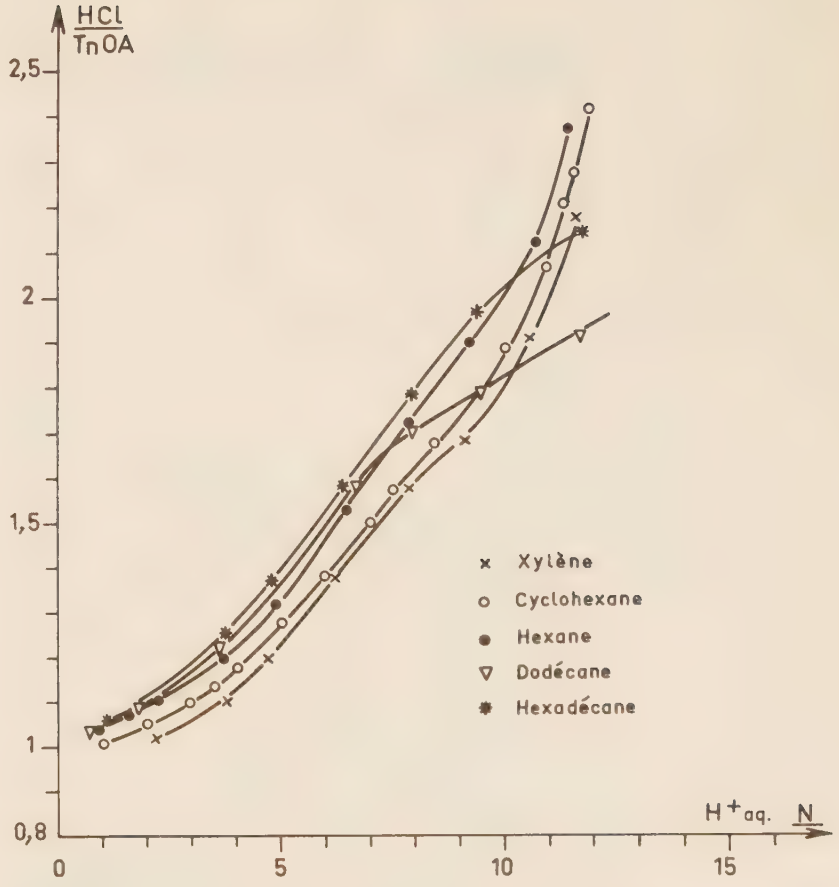
Figure 49



Influence du diluant sur la démixtion

Système T_nOA - diluant - HCl - azote 30°C - r > 1. Concentration en acide

Figure 50

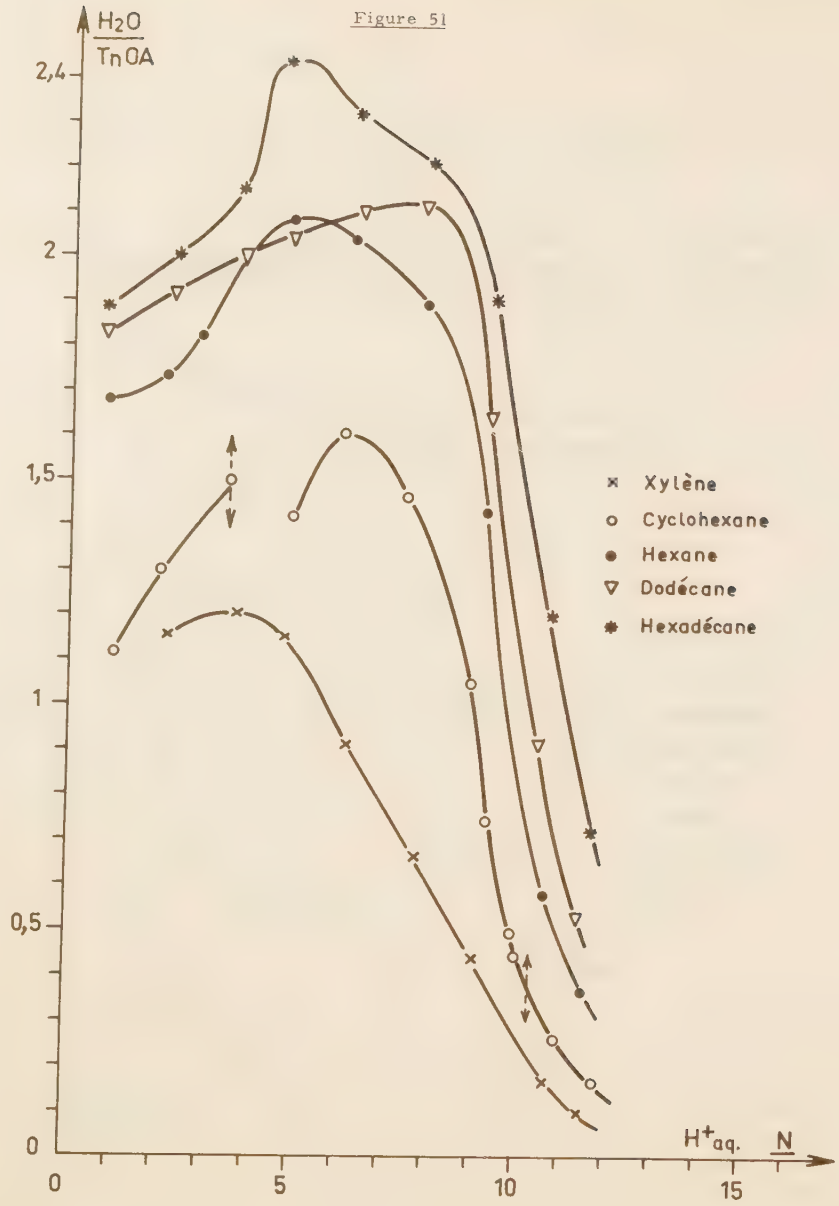


Influence du diluant sur la démixtion

Système T_nOA - diluant - HCl - azote 30°C - r > 1. Rapport $\frac{HCl}{T_nOA}$

en phase lourde (ou unique)

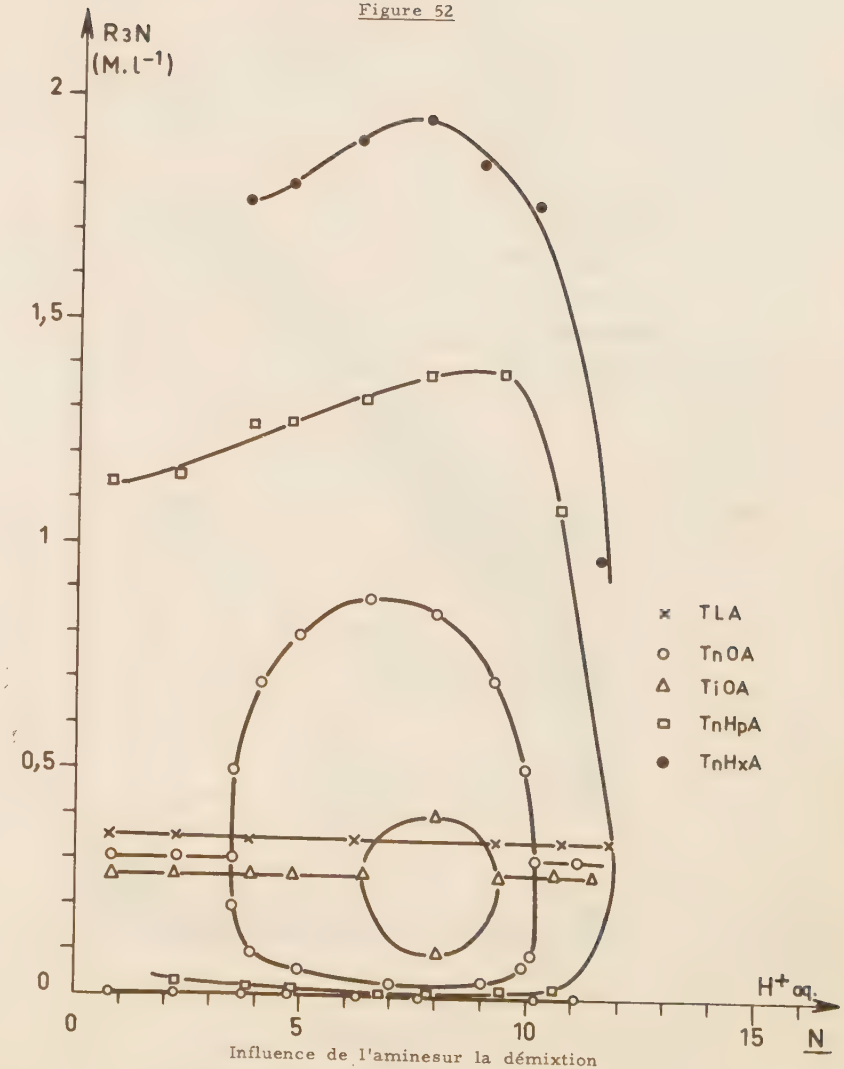
Figure 51



Influence du diluant. Système T_nOA - diluant - HCl - H_2O 30°C - r 1

Rapport $\frac{H_2O}{T_nOA}$ en phase lourde (ou unique)

Figure 52

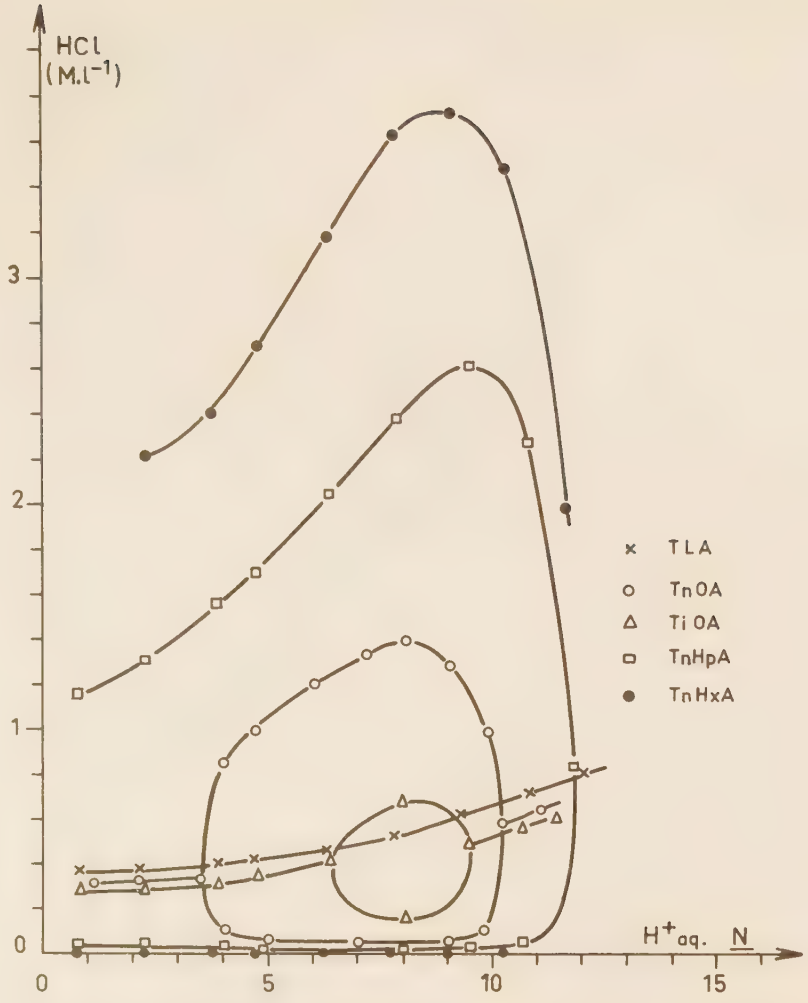


Influence de l'aminesur la démixtion

Système R_3N - cyclohexane - HCl - H_2O - 30°C - r > 1

Concentration en amine

Figure 53

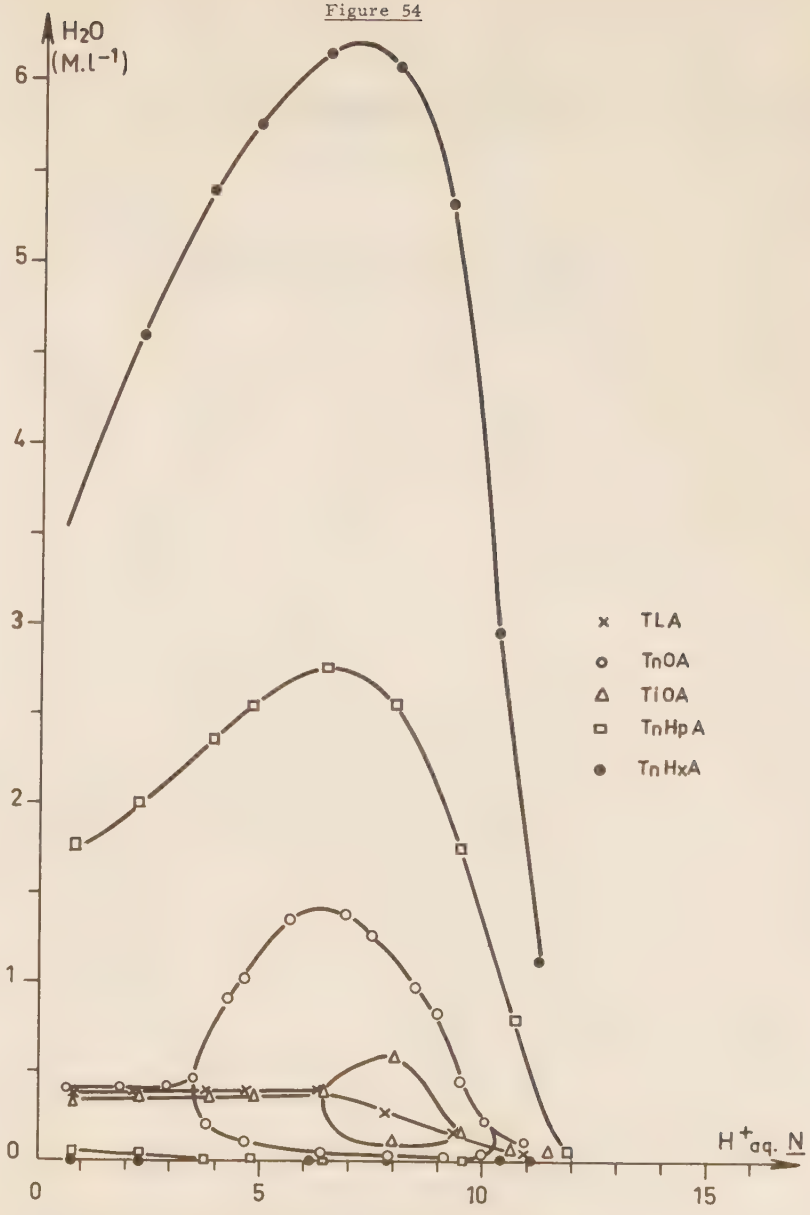


Influence de l'amine sur la démixtion

Système R_3N - cyclohexane - HCl - H_2O - 30°C - r > 1

Concentration en acide

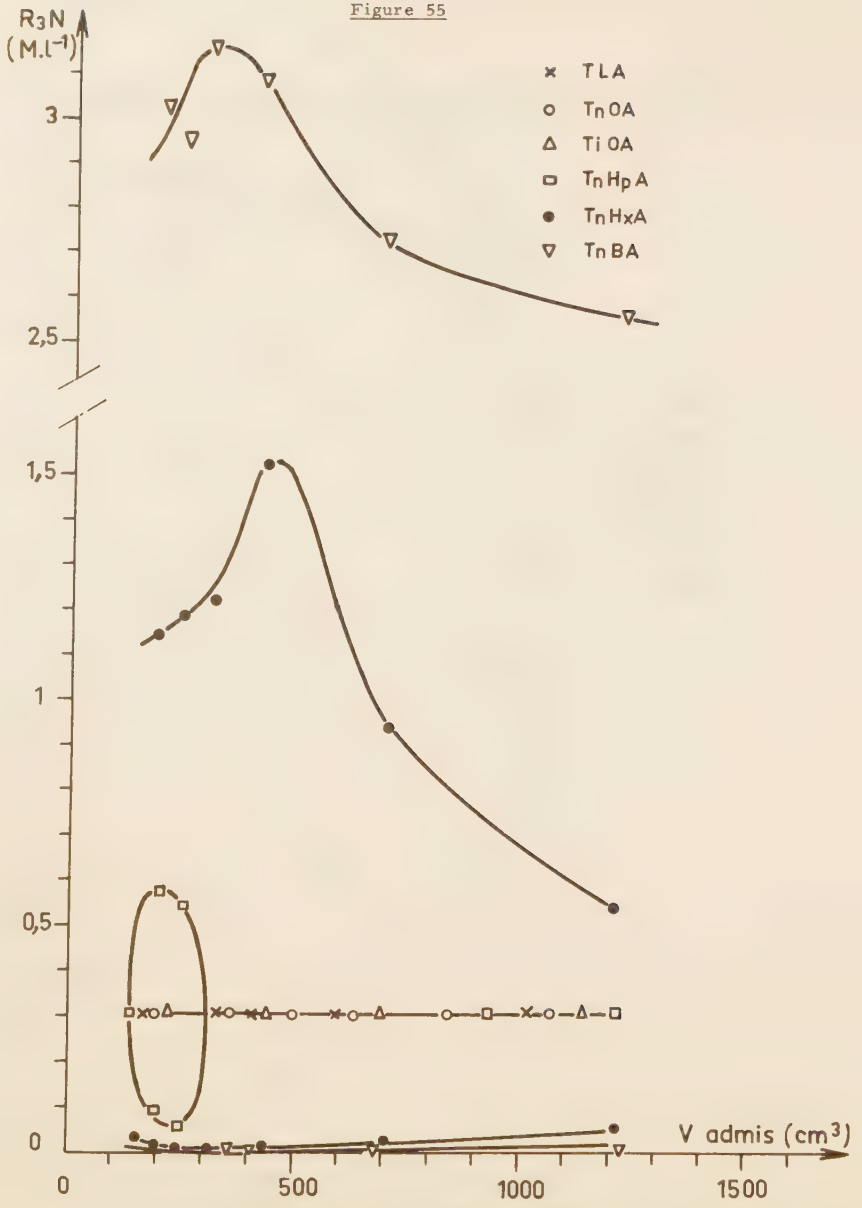
Figure 54



Influence de l'amine sur la démixtion

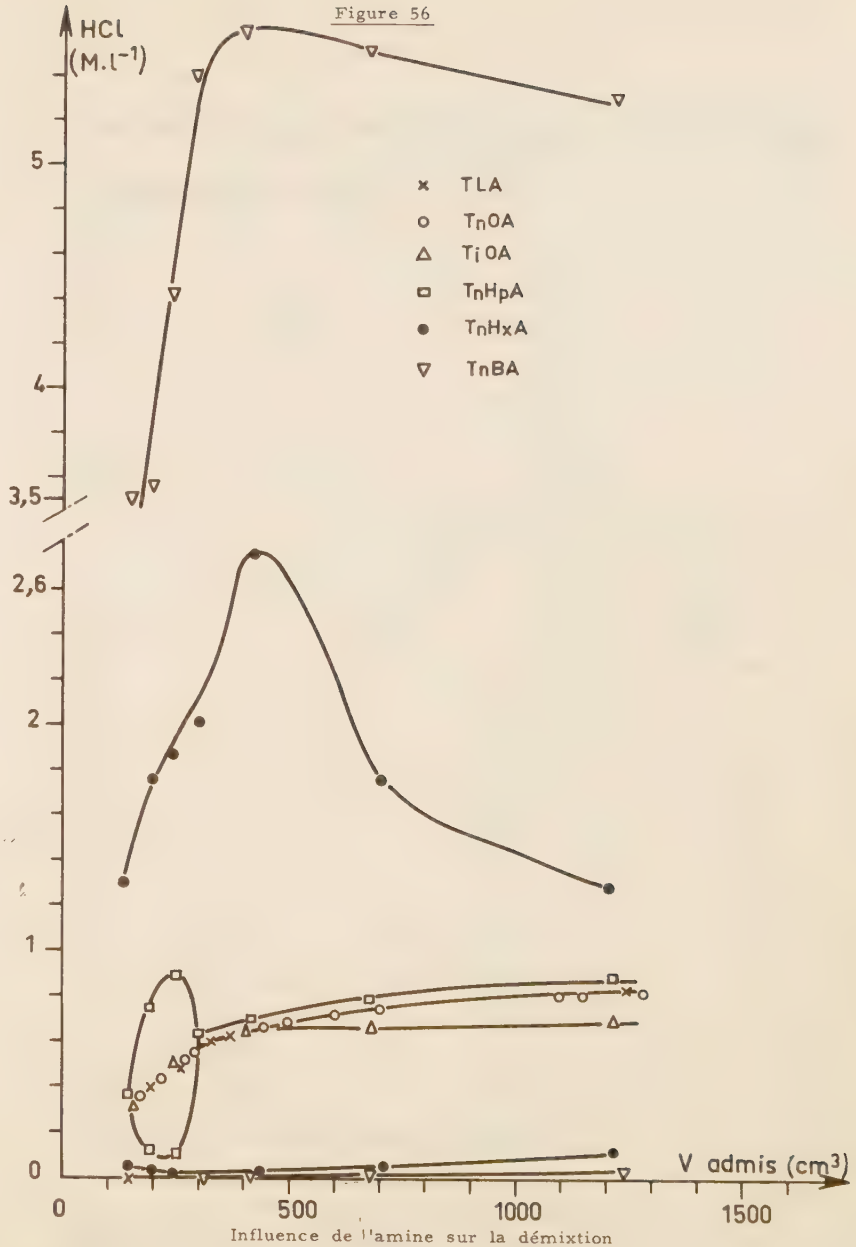
Système R_3N - cyclohexane - HCl - H_2O - 30°C - r > 1. Concentration en eau

Figure 55



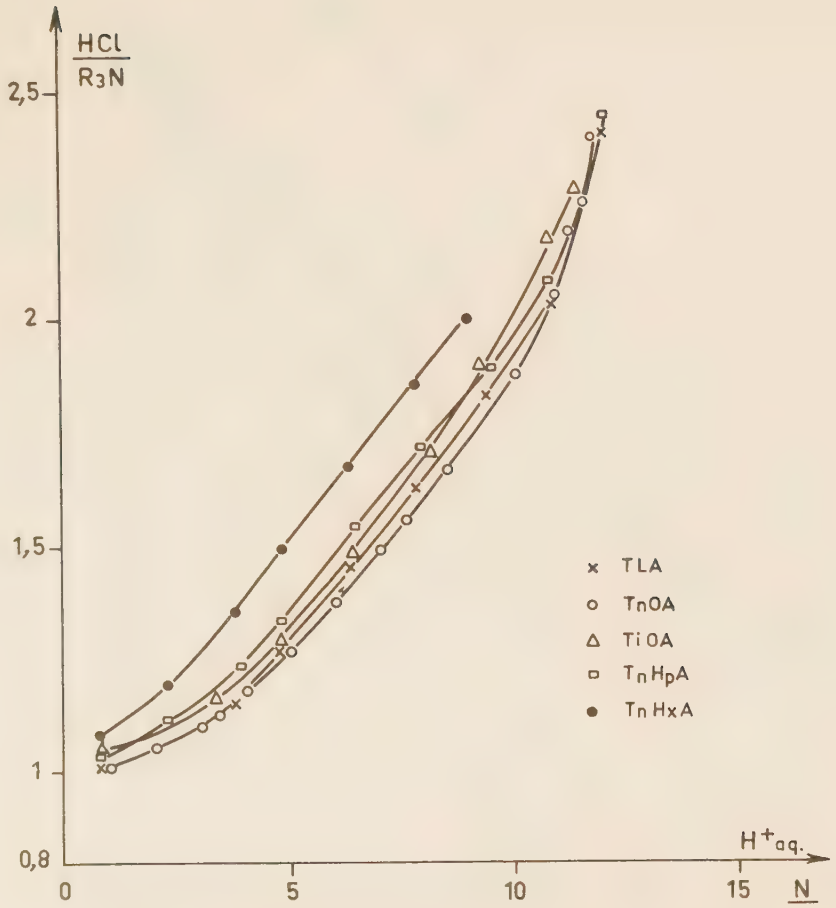
Influence de l'amine sur la démixtion
Système R_3N - cyclohexane - HCl - azote - 30°C - r > 1. Concentration en amine

Figure 56



Influence de l'amine sur la démixtion
Système R_3N - cyclohexane - HCl - azote 30°C - r > 1. Concentration en acide

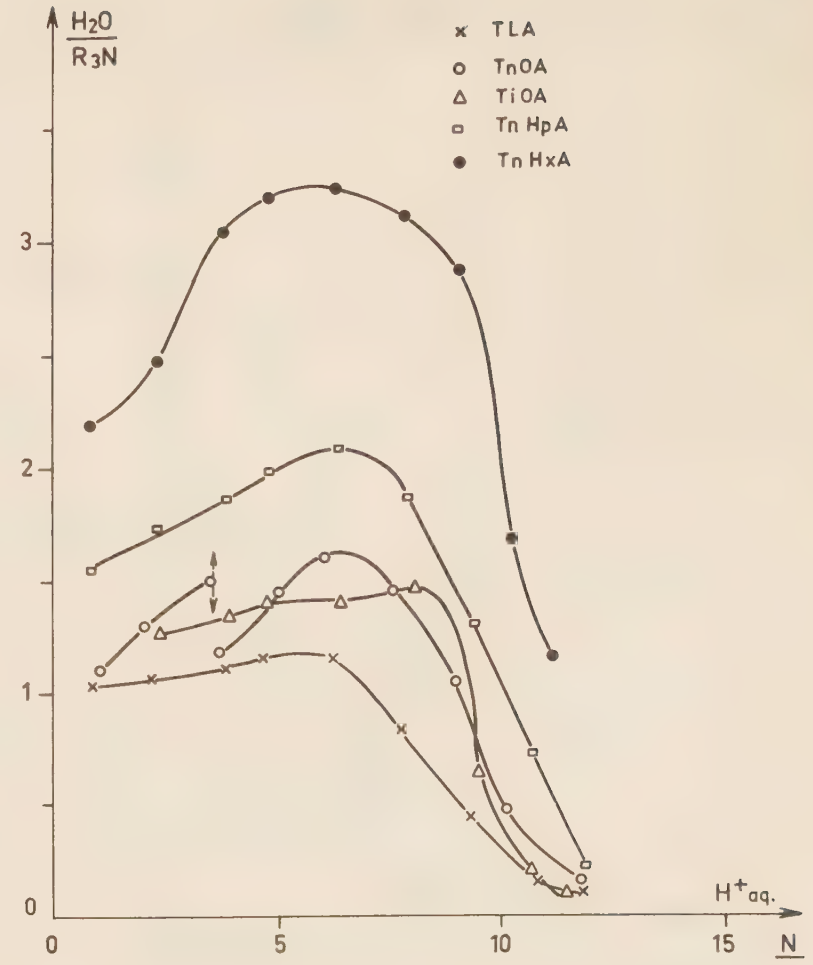
Figure 57



Système R_3N - cyclohexane - HCl - H_2O - 30°C - r > 1

Rapport $\frac{HCl}{R_3N}$ dans les phases lourdes (ou uniques)

Figure 58



Influence de l'amine

Système R_3N - cyclohexane - HCl - H_2O - 30°C - r > 1

Rapport $\frac{H_2O}{R_3N}$ dans les phases lourdes (ou uniques).

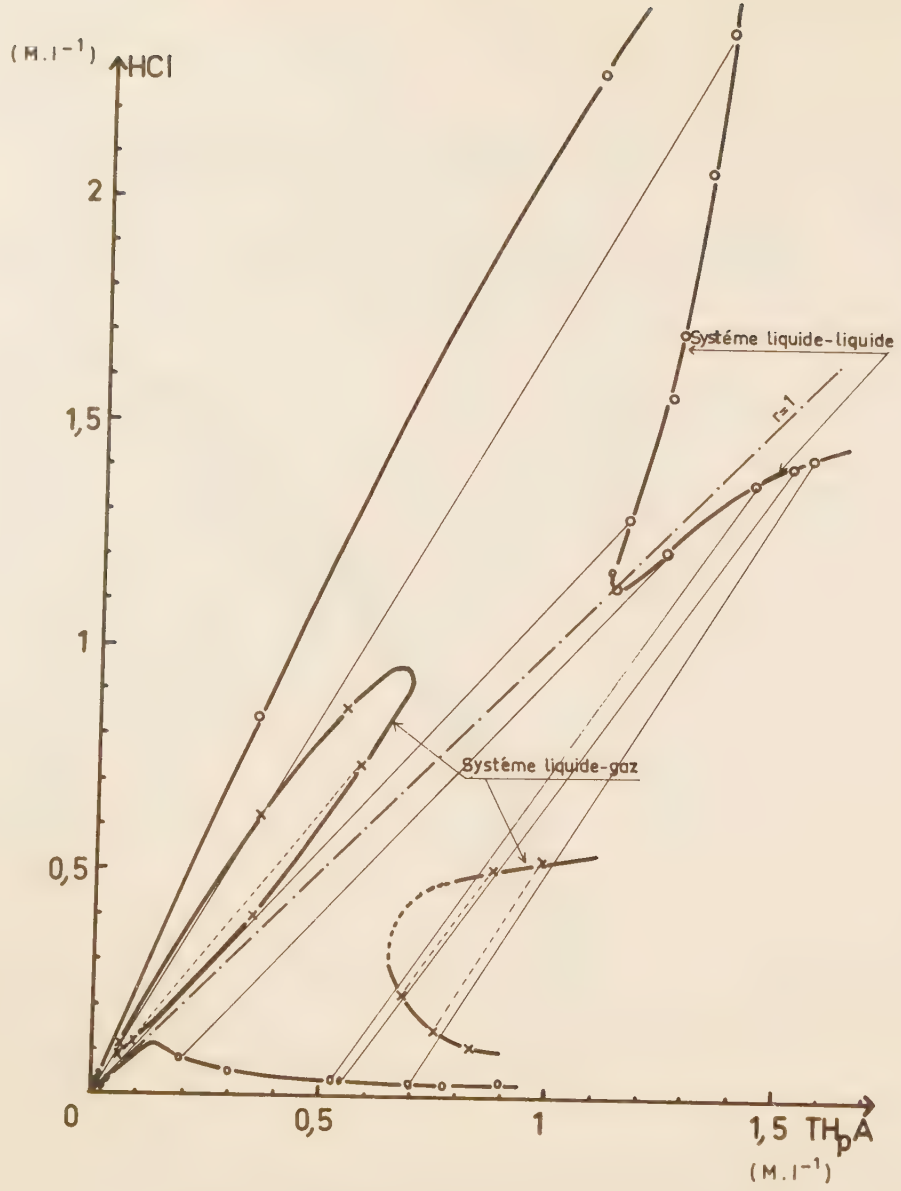
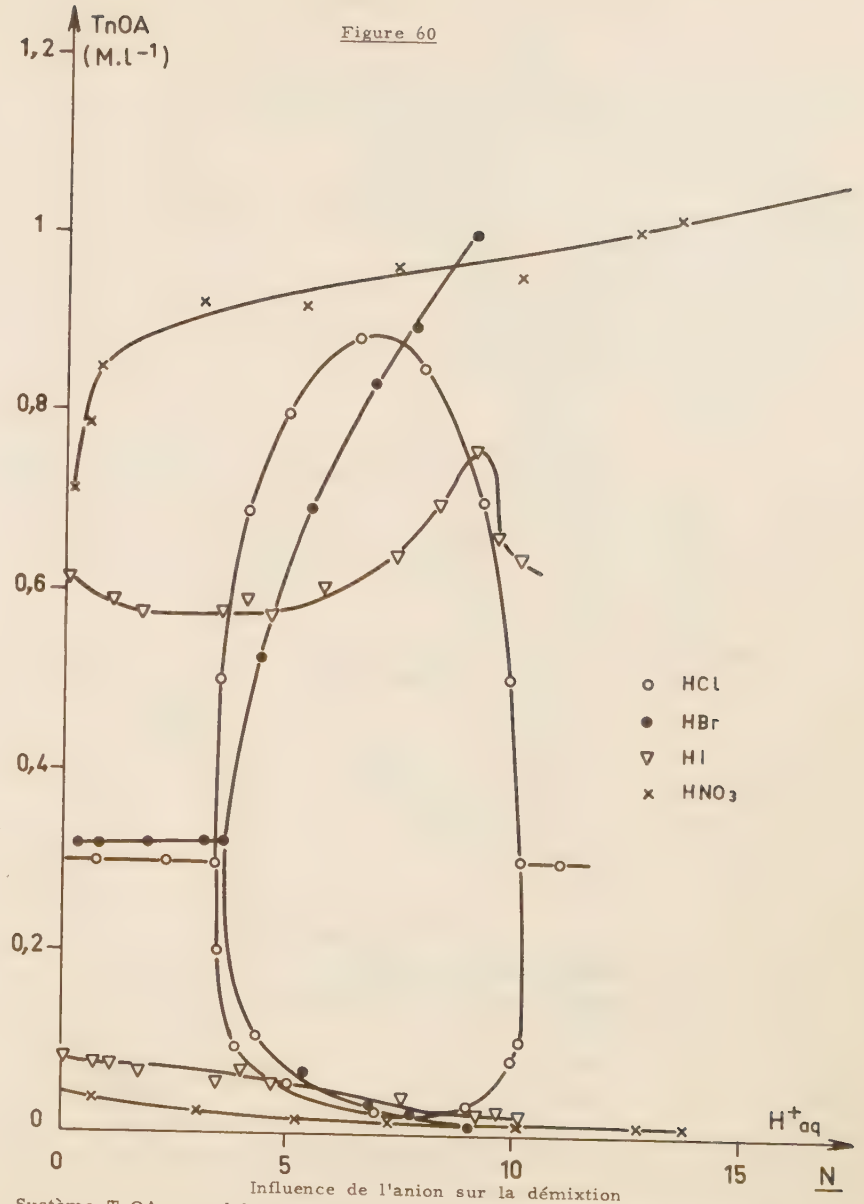


Figure 59

Systèmes T_nHpA - cyclohexane - HCl - H_2O 30°C et T_nHpA - cyclohexane - HCl - azote 30°C Lacunes de démixtion

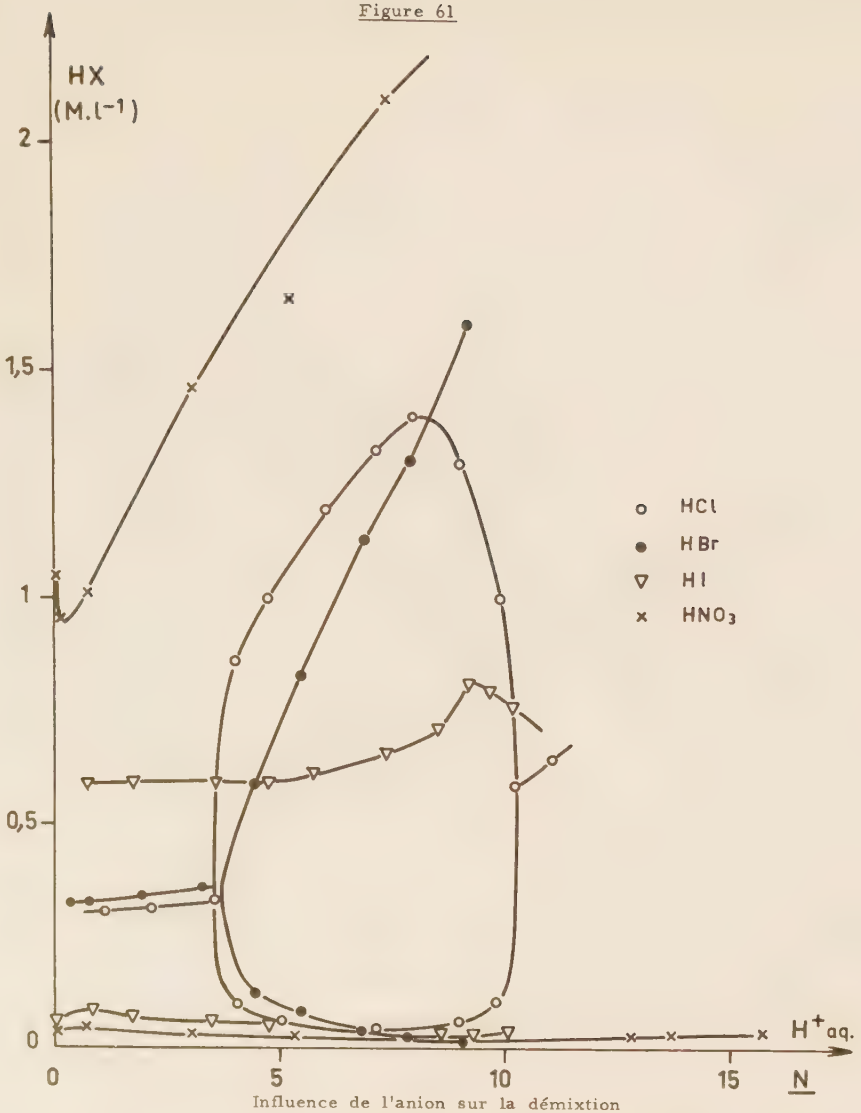
Figure 60



Influence de l'anion sur la démixtion

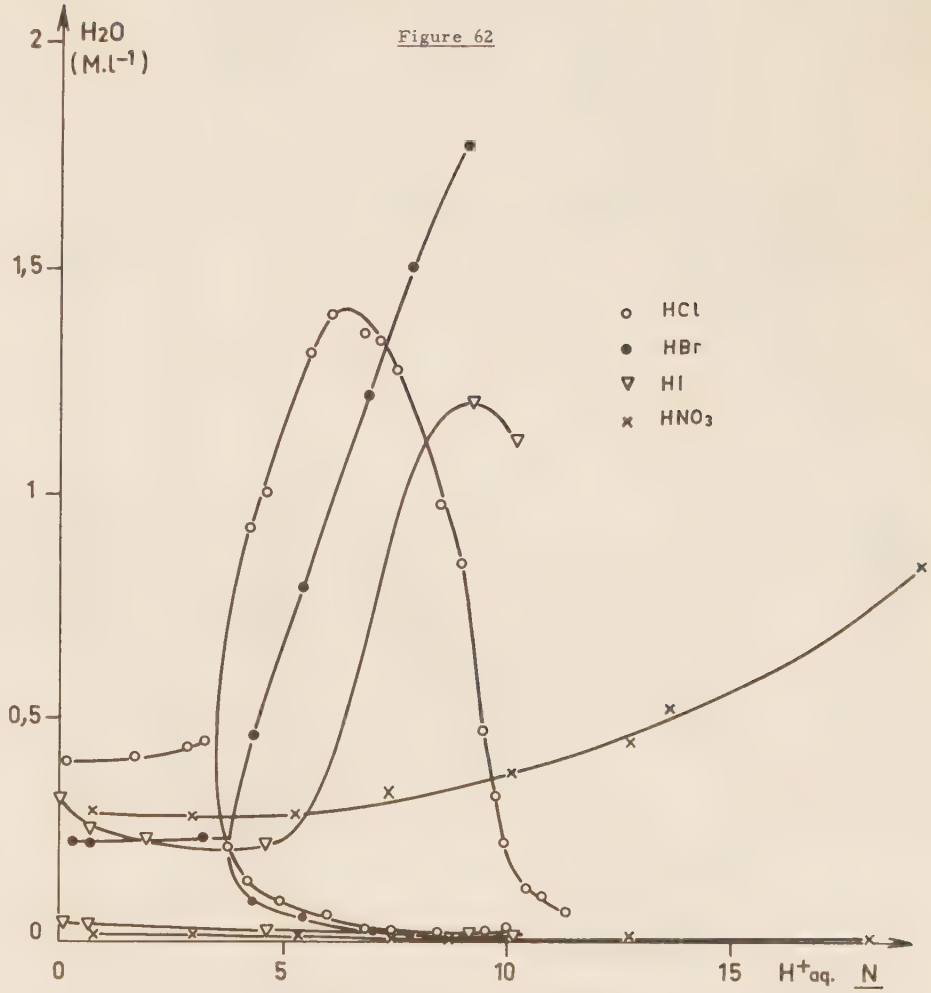
Système T_nOA - cyclohexane - HX - 30°C r > 1. Concentration en amine

Figure 61



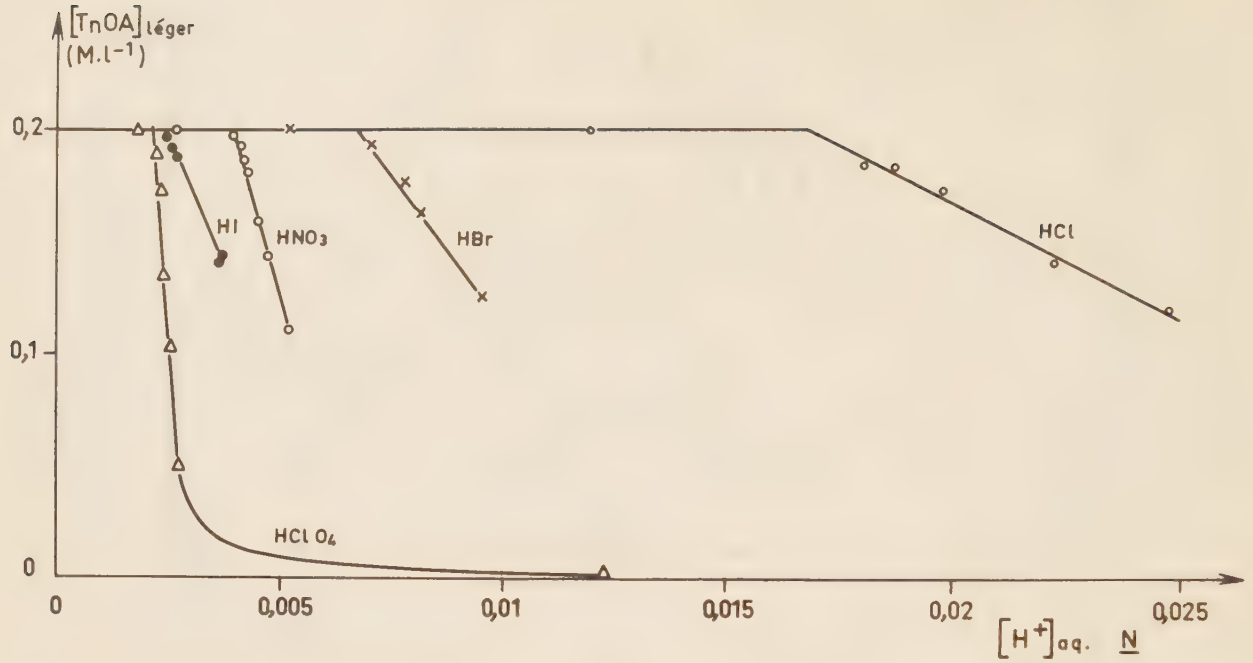
Influence de l'anion sur la démixtion
Système T_nOA - cyclohexane - HX - H_2O - 30°C r > 1
Concentration en acide

Figure 62



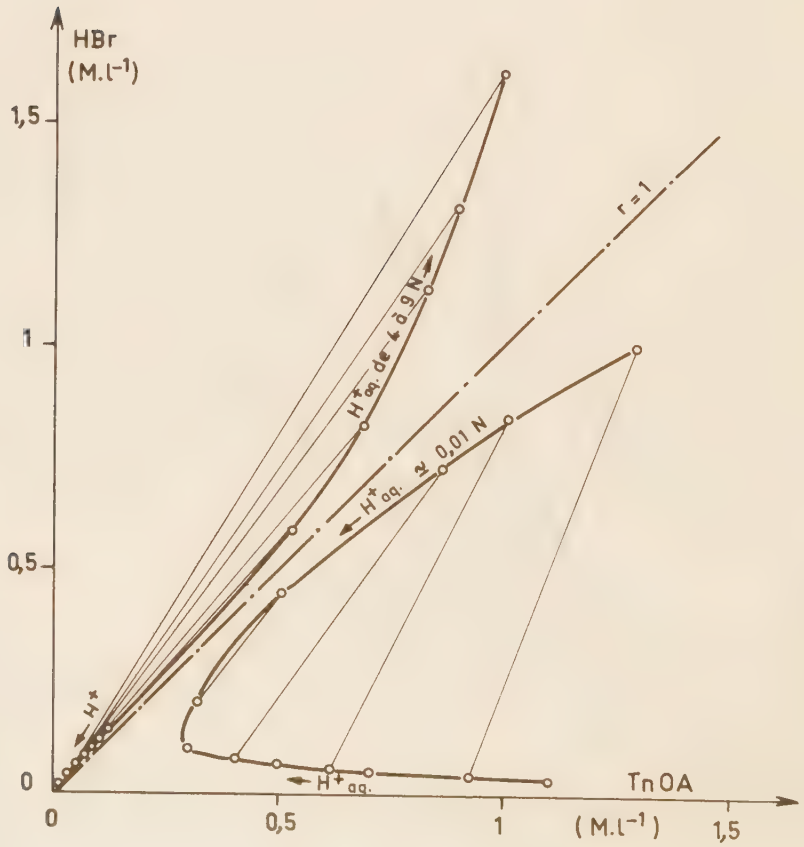
Influence de l'anion sur la démixtion
Système T_nOA - cyclohexane - HX - H_2O - 30°C r > 1
Concentration en eau

Figure 63



Apparition de la troisième phase dans les systèmes T_nOA - dodécane - HX - H_2O $r < 1$ à 30°C
Concentration en amine des phases légères

Figure 64



Système T_nOA - cyclohexane - HBr - H_2O - 30°C
Lacunes de démixtion

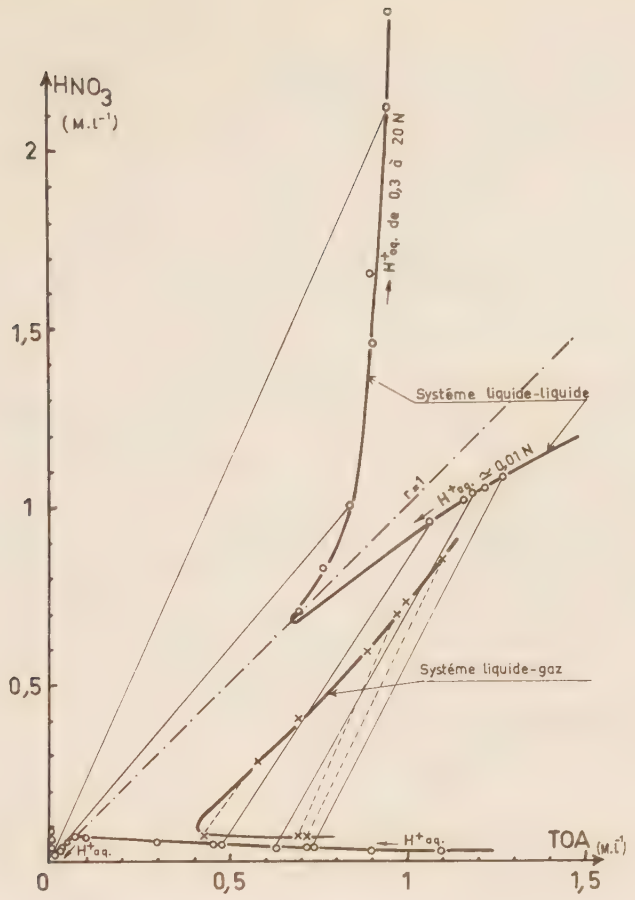


Figure 65

Systèmes T_nOA - cyclohexane - HNO_3 - H_2O - 30°C et T_nOA - cyclohexane - HNO_3 - azote - 30°C lacunes de démixtion.

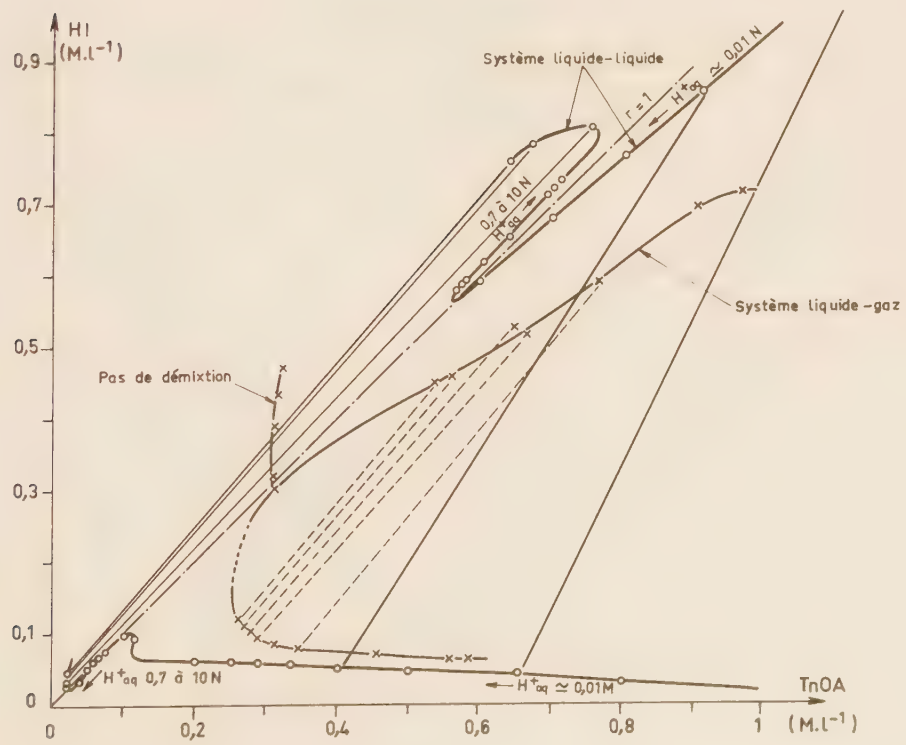
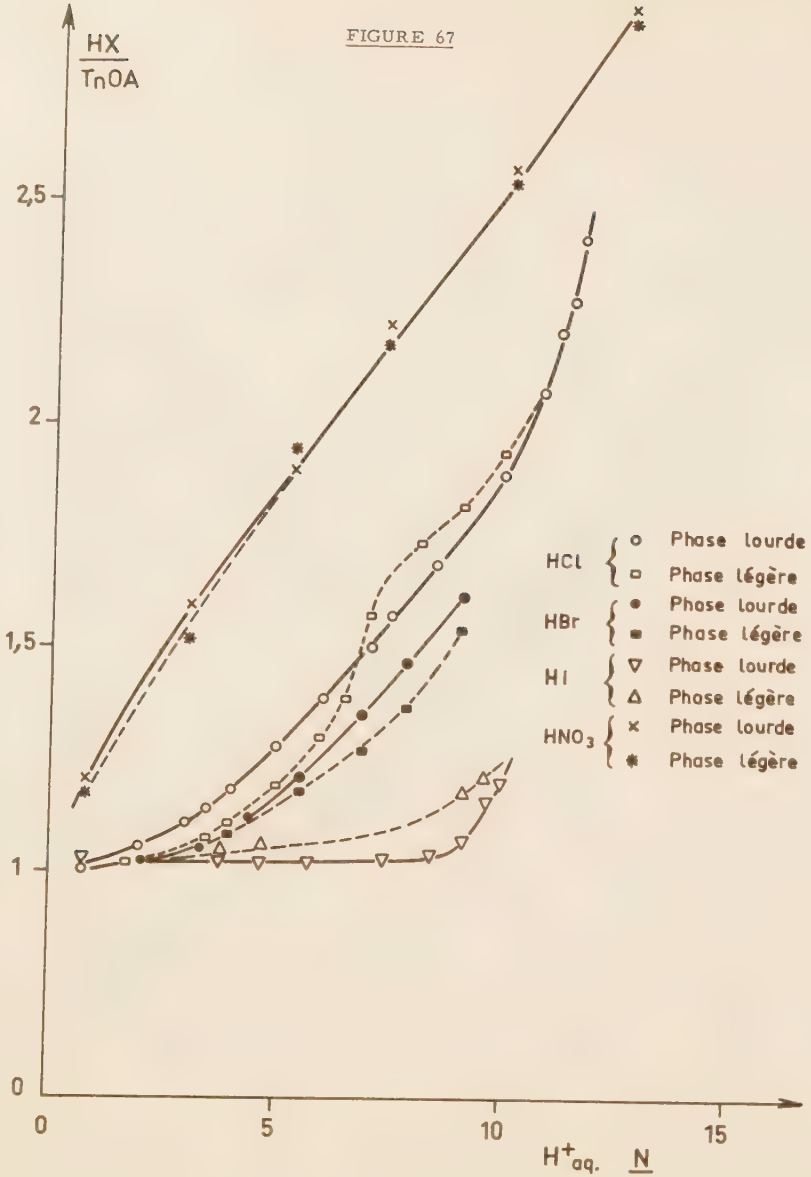


Figure 66

Système T_nOA - cyclohexane - HI - H_2O - 30°C T_nOA - cyclohexane - HI - azote - 30°C Lacunes de démixtion.

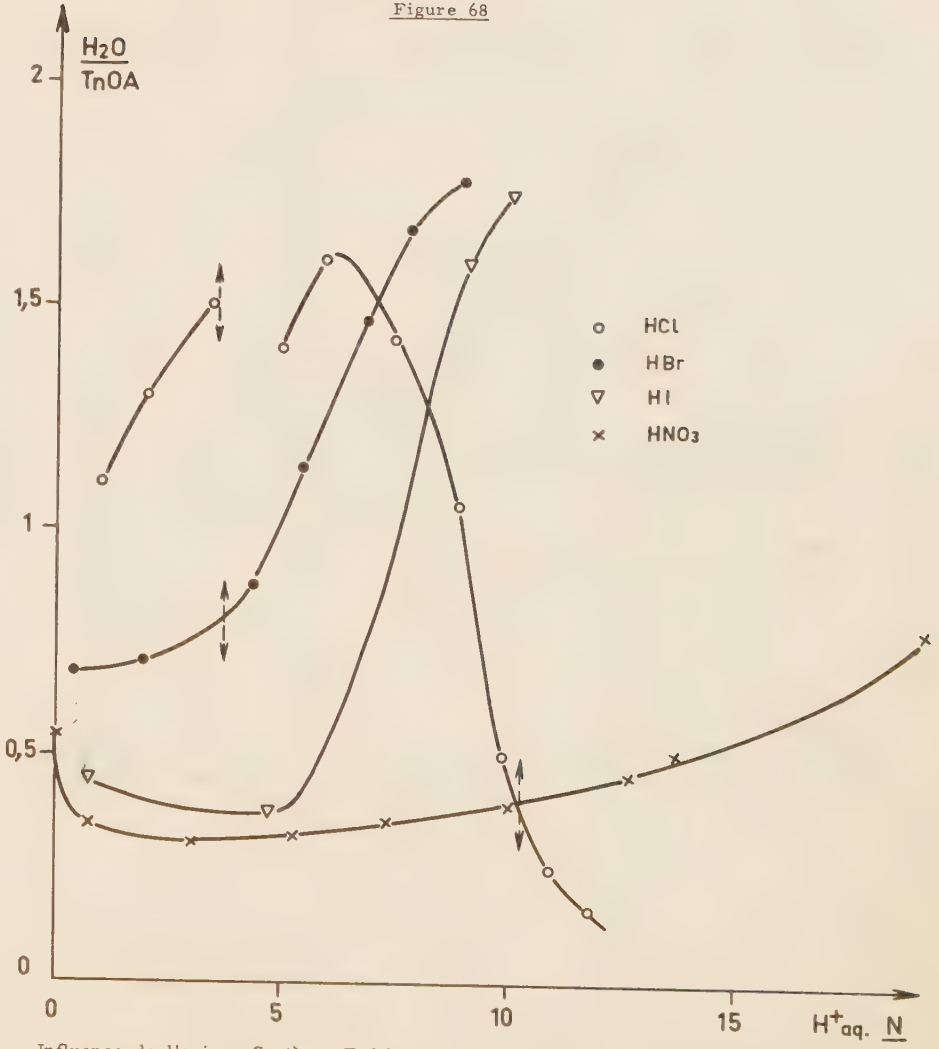
FIGURE 67



Influence de l'anion. Système T_nOA - cyclohexane - HX - H_2O - 30°C - r > 1

Rapport $\frac{HX}{T_nOA}$ en phases lourde et légère

Figure 68



Influence de l'anion. Système T_nOA - cyclohexane - HX - H_2O - 30°C - r > 1

Rapport $\frac{H_2O}{T_nOA}$ en phase lourde (ou unique)

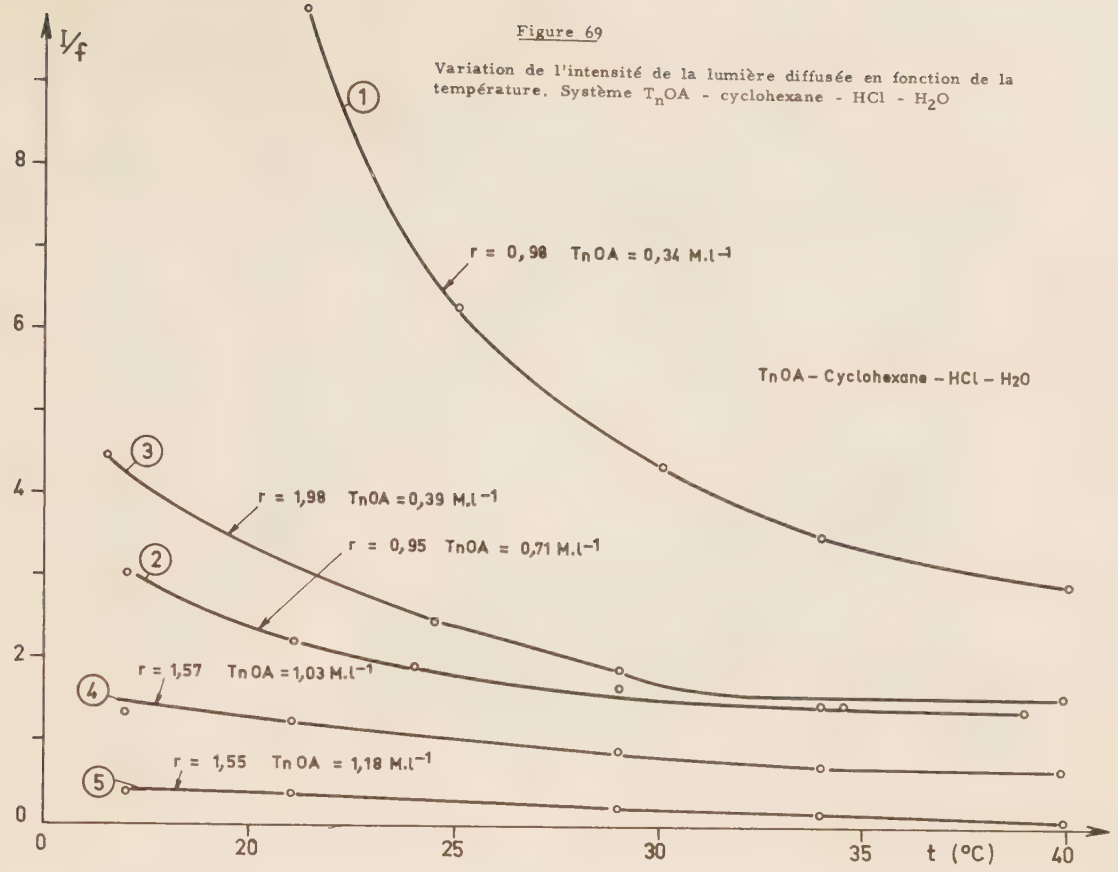


Figure 69

Variation de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la température. Système T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O

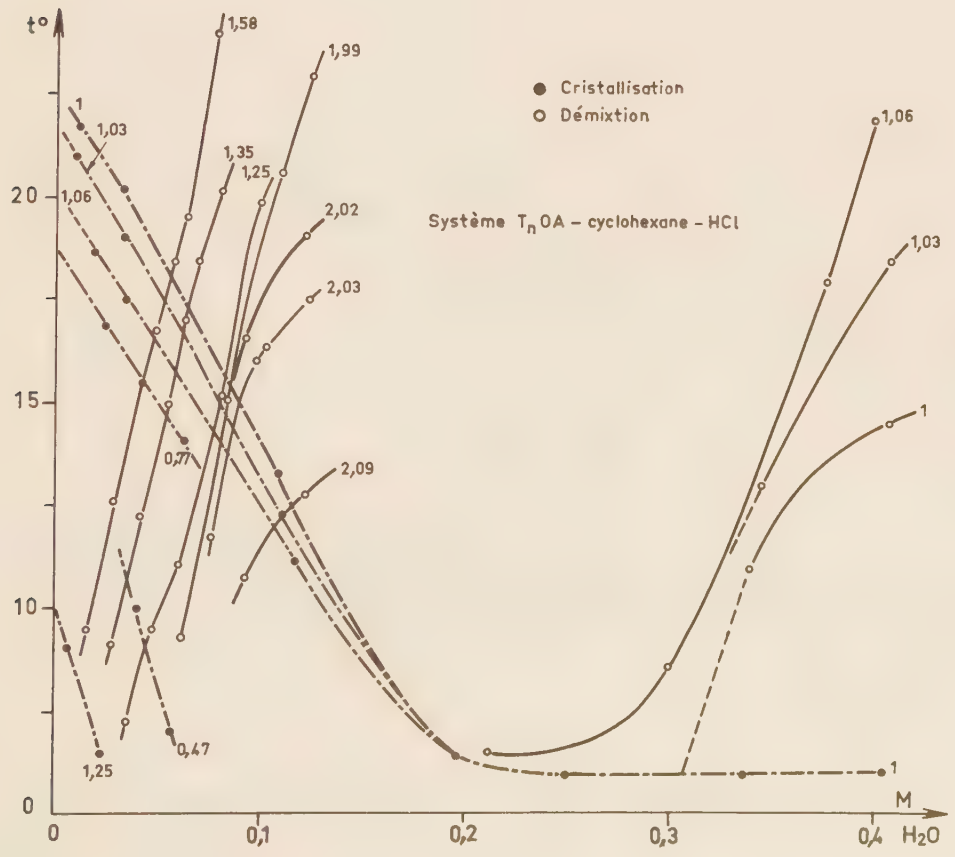
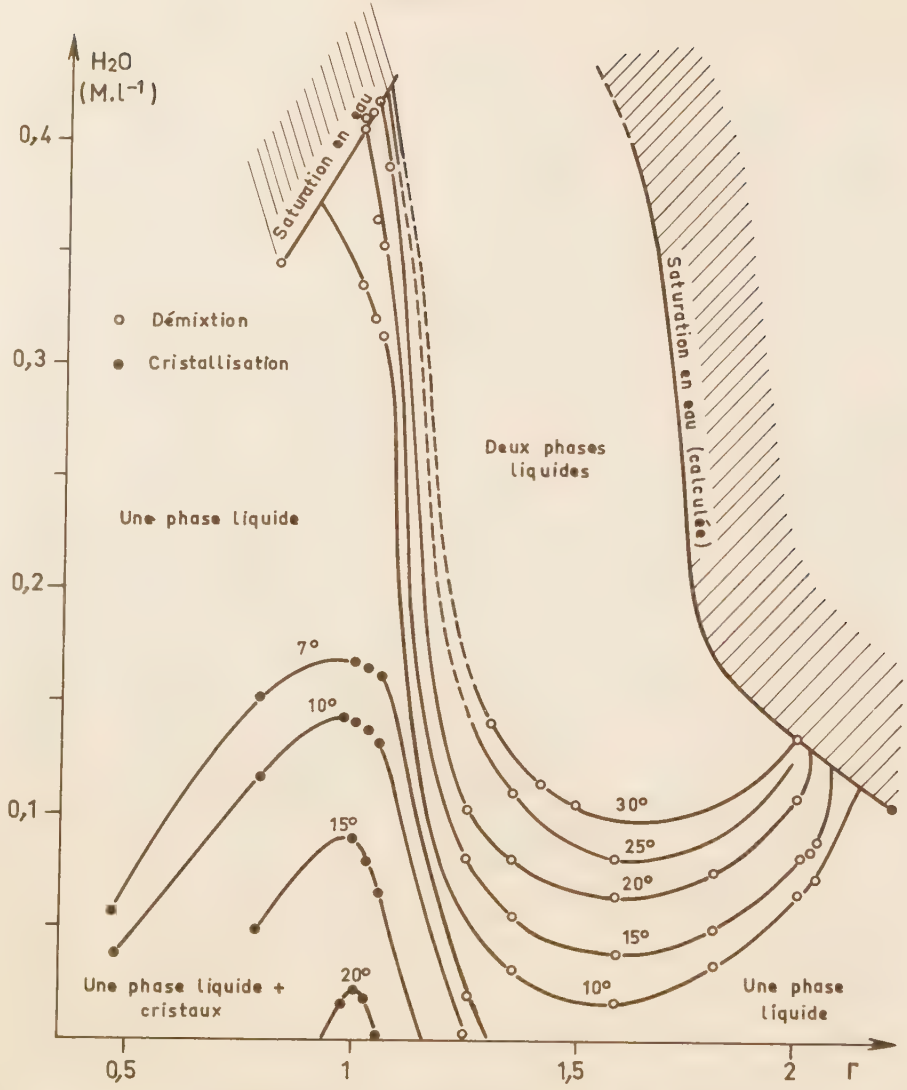


Figure 70

Température d'apparition (ou de disparition) des cristaux ou de la démixtion en fonction de la charge en eau. (Rapport $r = \frac{HCl}{TnOA}$ en phase organique variant de 0,47 à 2,09)

Figure 71



Isothermes de cristallisation et de démixtion

Système T_nOA - cyclohexane - HCl

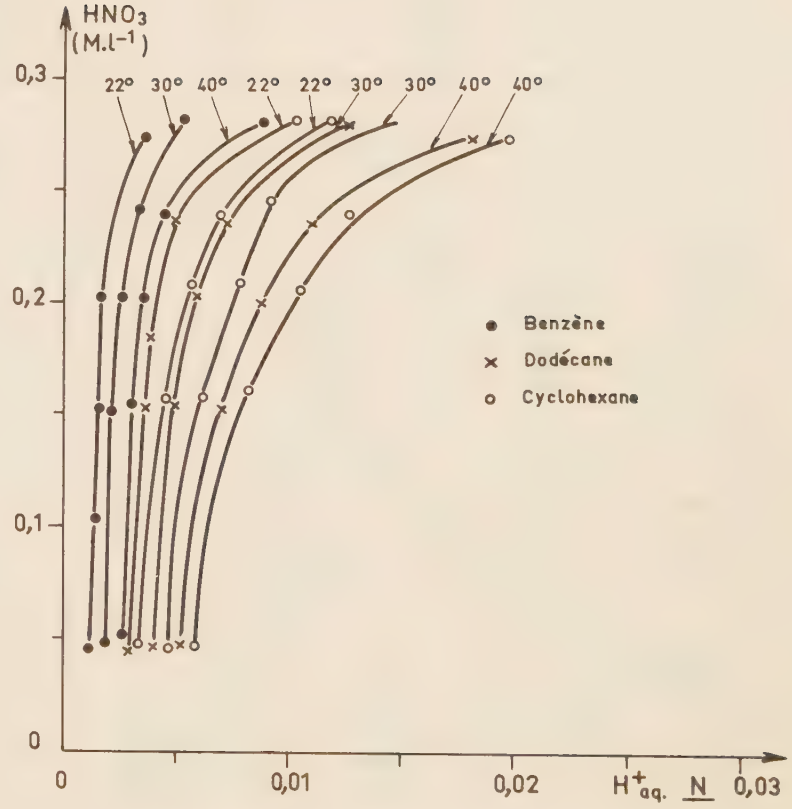
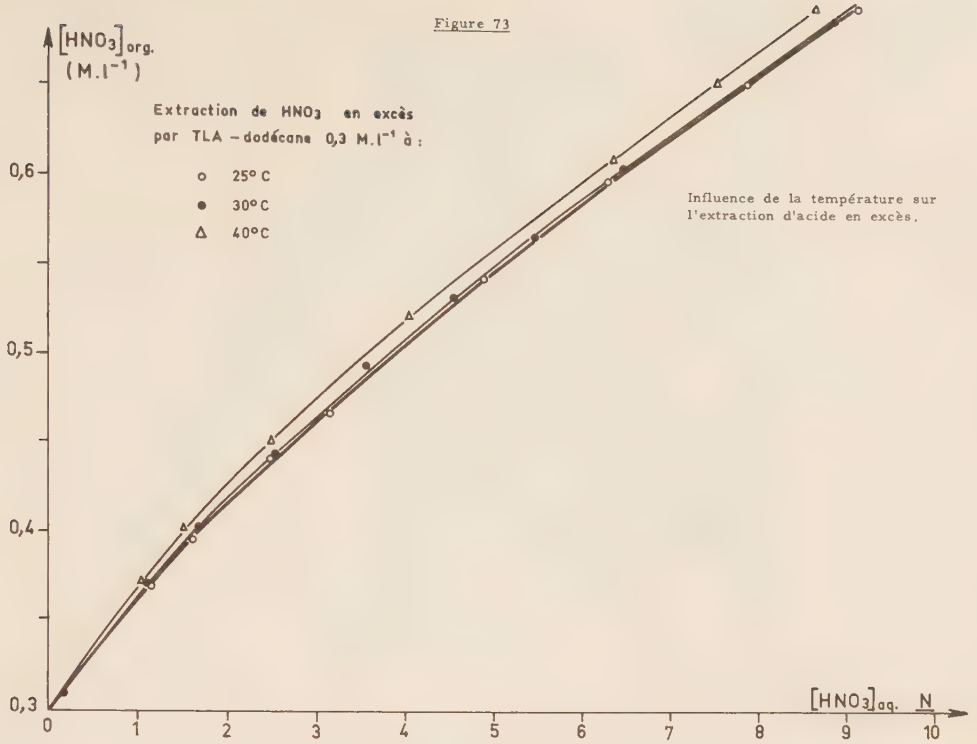


Figure 72

Influence de la température sur l'extraction de l'acide (salification)

TLA 0,3 $M.l^{-1}$ - HNO_3 - H_2O - r<1.

Figure 73



Influence de la température sur l'extraction d'acide en excès.

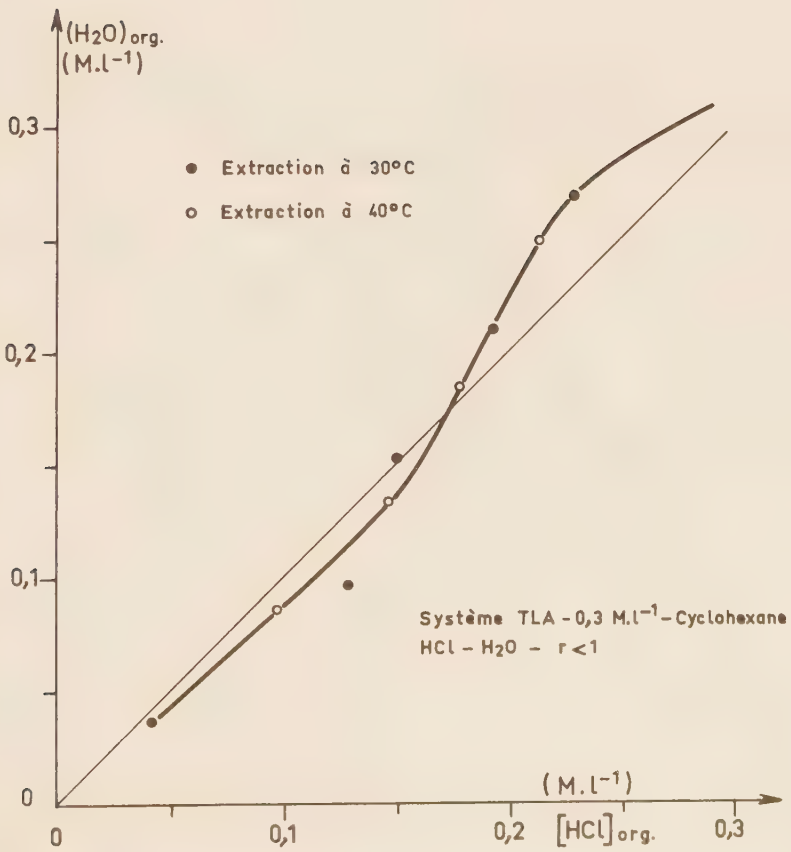


Figure 74

Influence de la température sur l'extraction de l'eau.

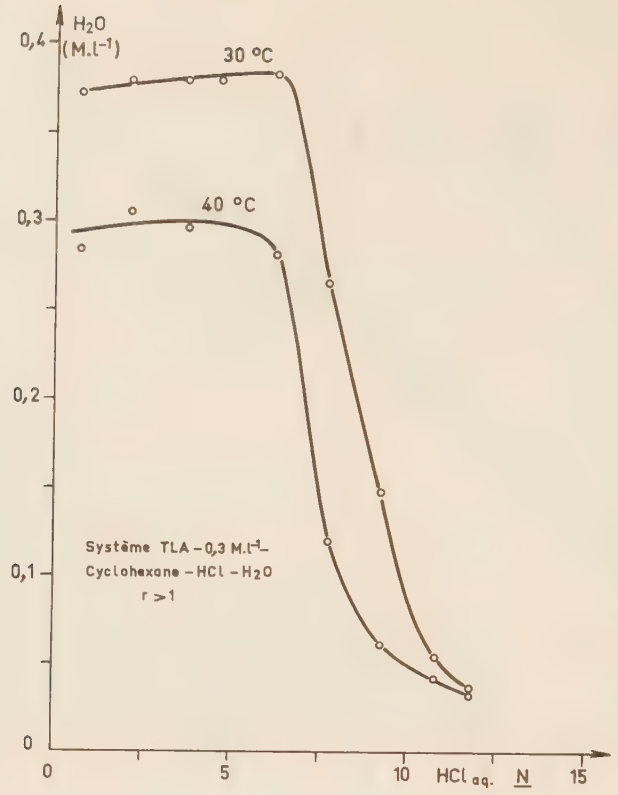


Figure 75

Influence de la température sur l'extraction de l'eau.

Figure 76

Systèmes T_nOA - cyclohexane - HCl.
Diagramme ternaire de la lacune r< 1
(en fraction molaire)

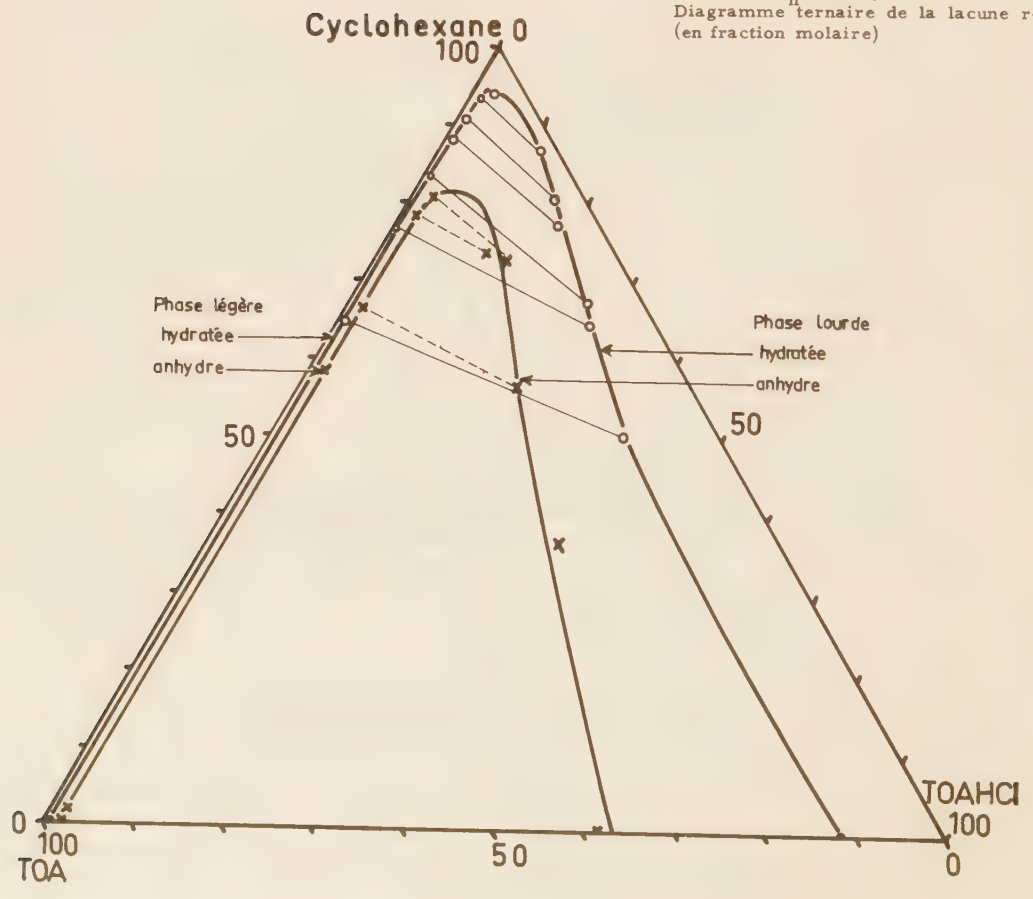


Figure 77

Diagramme ternaire de la lacune r < 1 du système T_nOA - hexane - HCl (en fractions molaires)

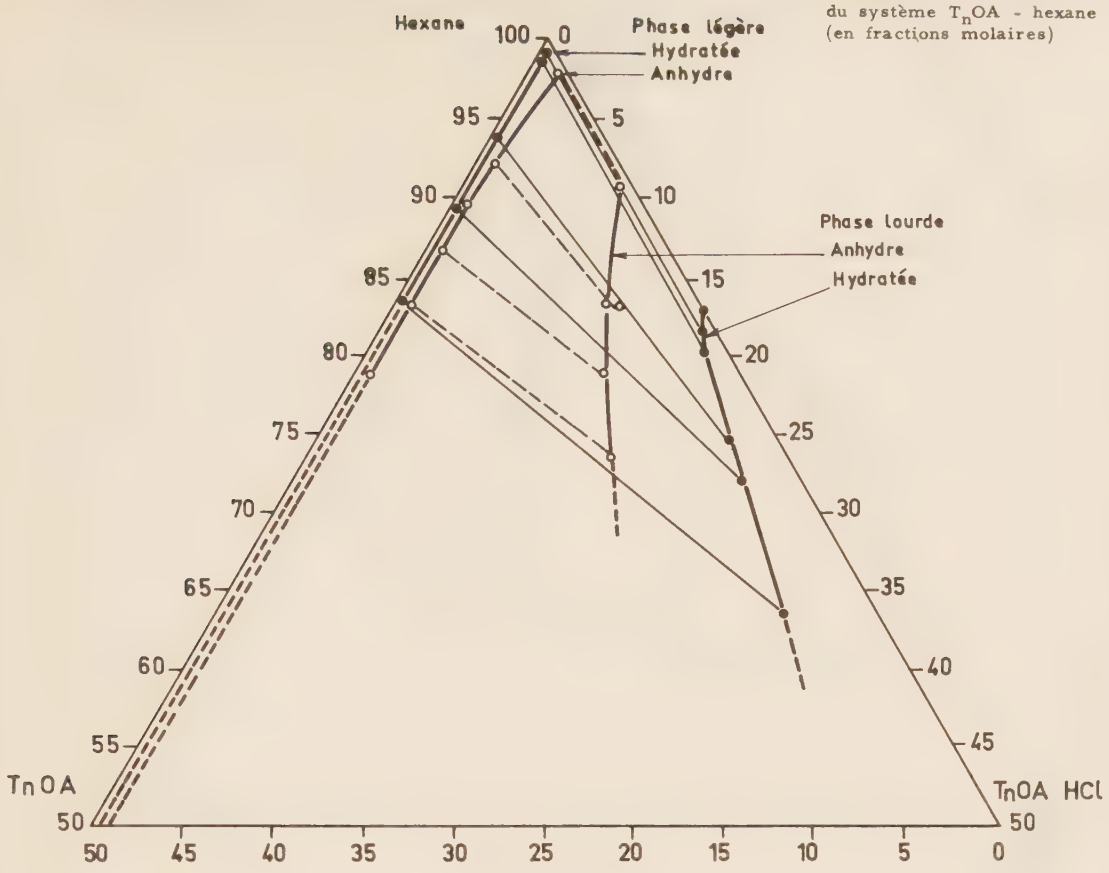


Figure 78

Diagramme ternaire de la lacune r < 1 du système T_nOA - cyclohexane - HNO_3. (en fractions molaires)

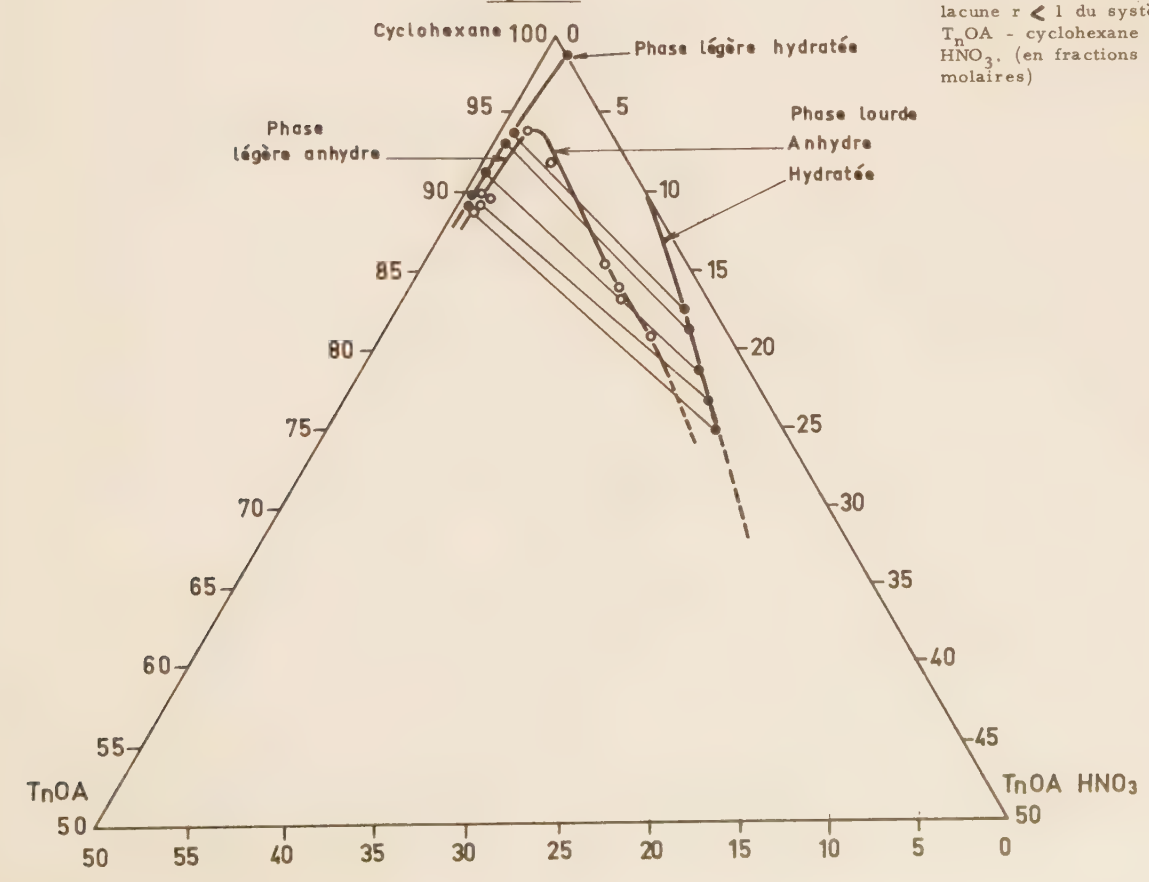


Figure 79

Système T_nOA - cyclohexane - HCl - H_2O. Diagramme ternaire de la lacune $r > 1$ (en fractions molaires)

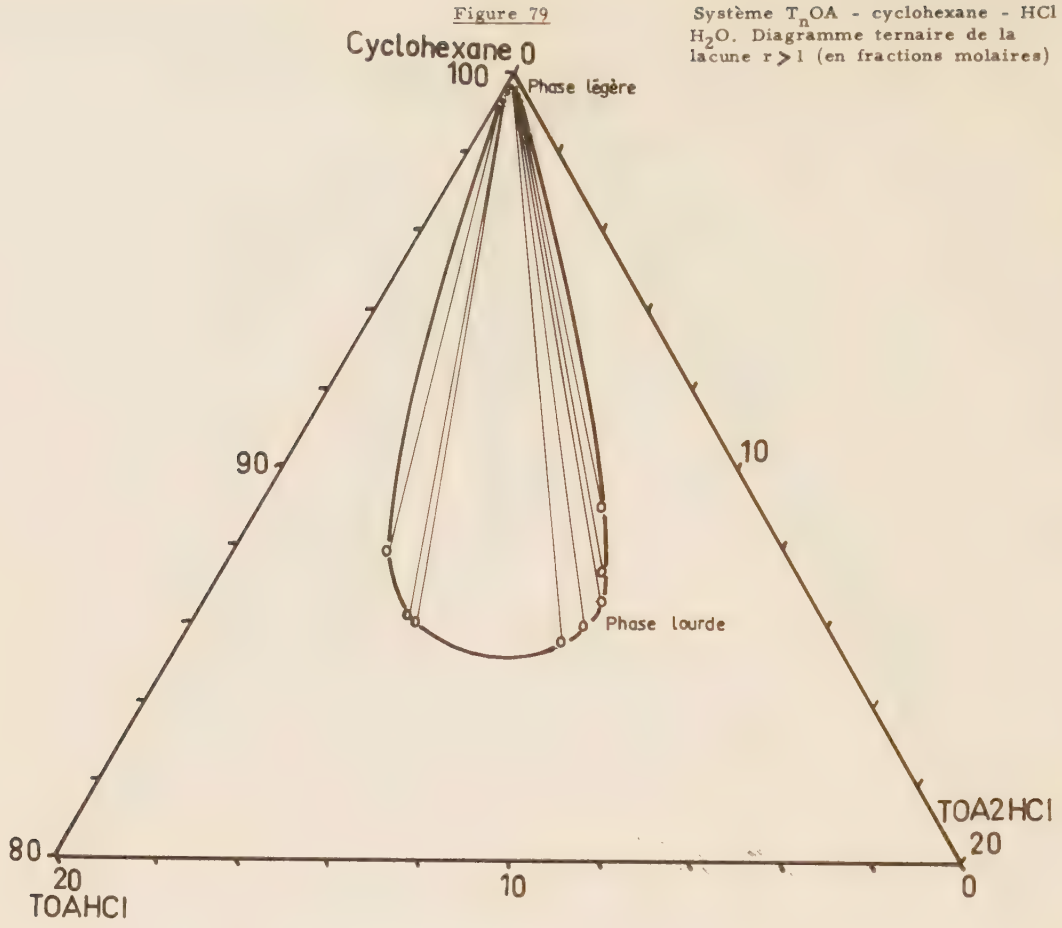


Figure 80

Diagramme ternaire de la lacune $r > 1$ du système T_nOA - hexane - HCl (en fractions molaires)

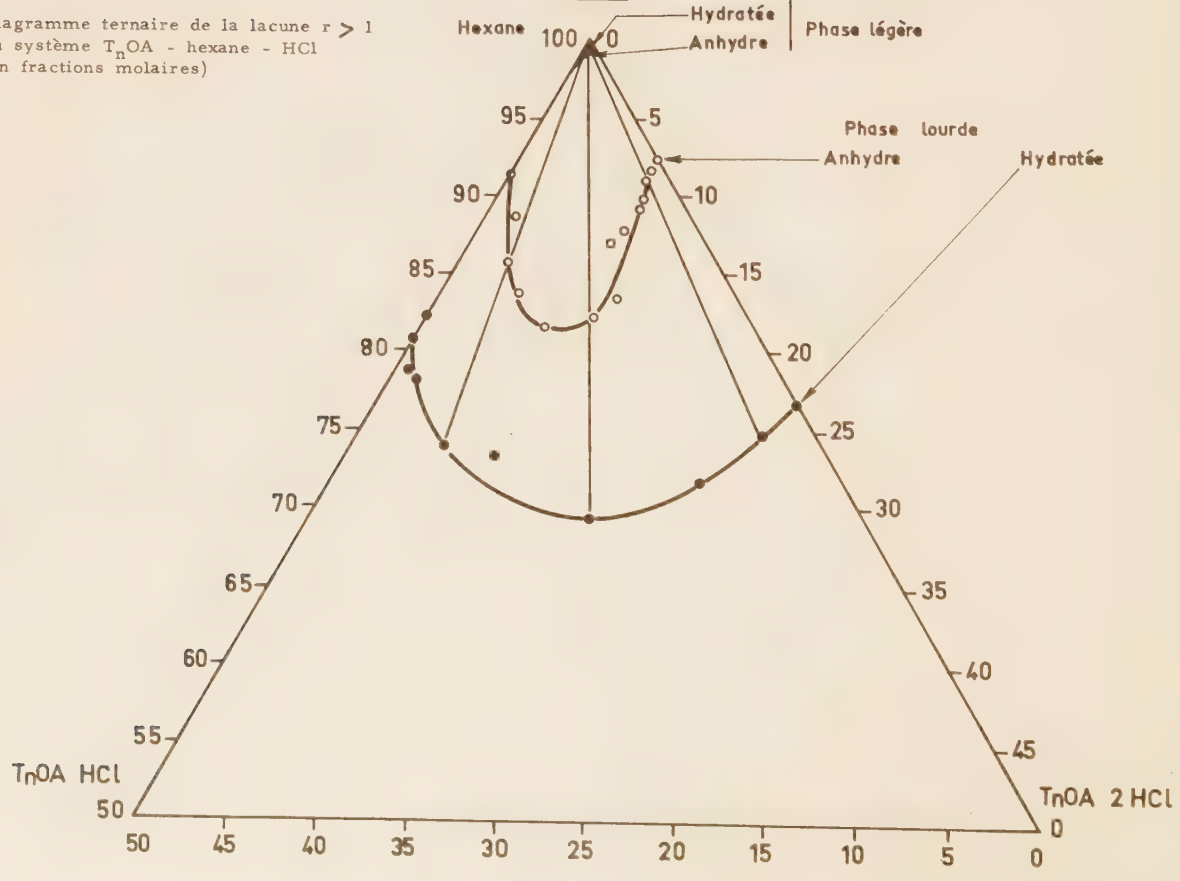


Figure 81

Système T_nOA - cyclohexane - HNO_3 - H_2O. Diagramme ternaire de la lacune $r > 1$ (en fractions molaires)

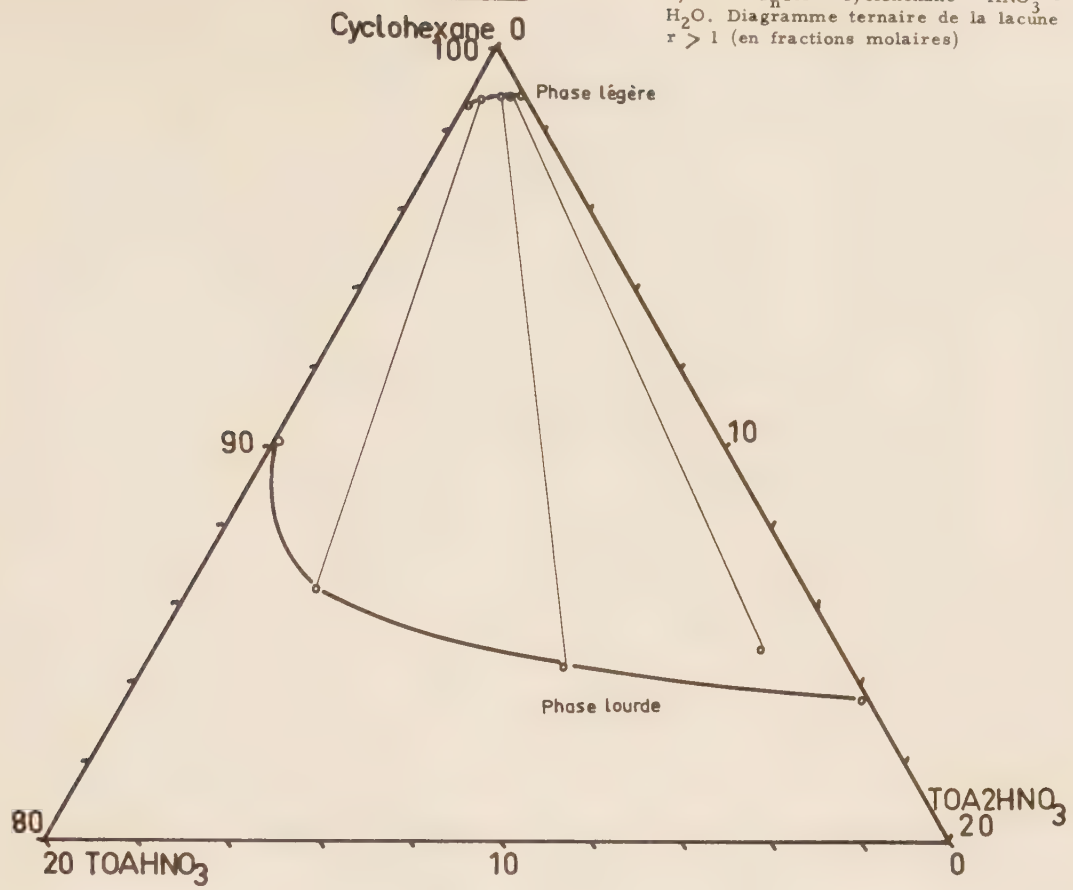


Figure 82

Diagramme ternaire du système T_nOA - cyclohexane - T_nOAHCl - anhydre à 30°C (en fractions molaires)

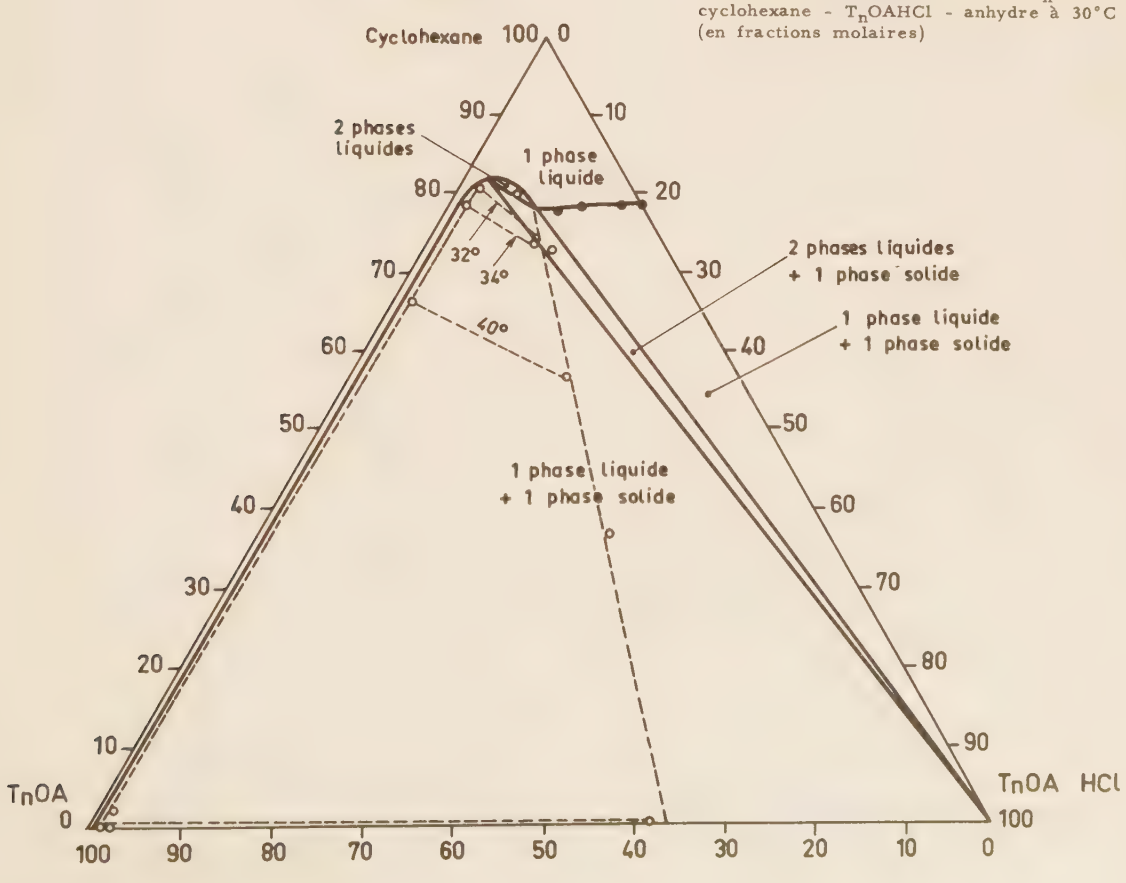


Figure 83

Températures de cristallisation des mélanges T_nOA - cyclohexane anhydres

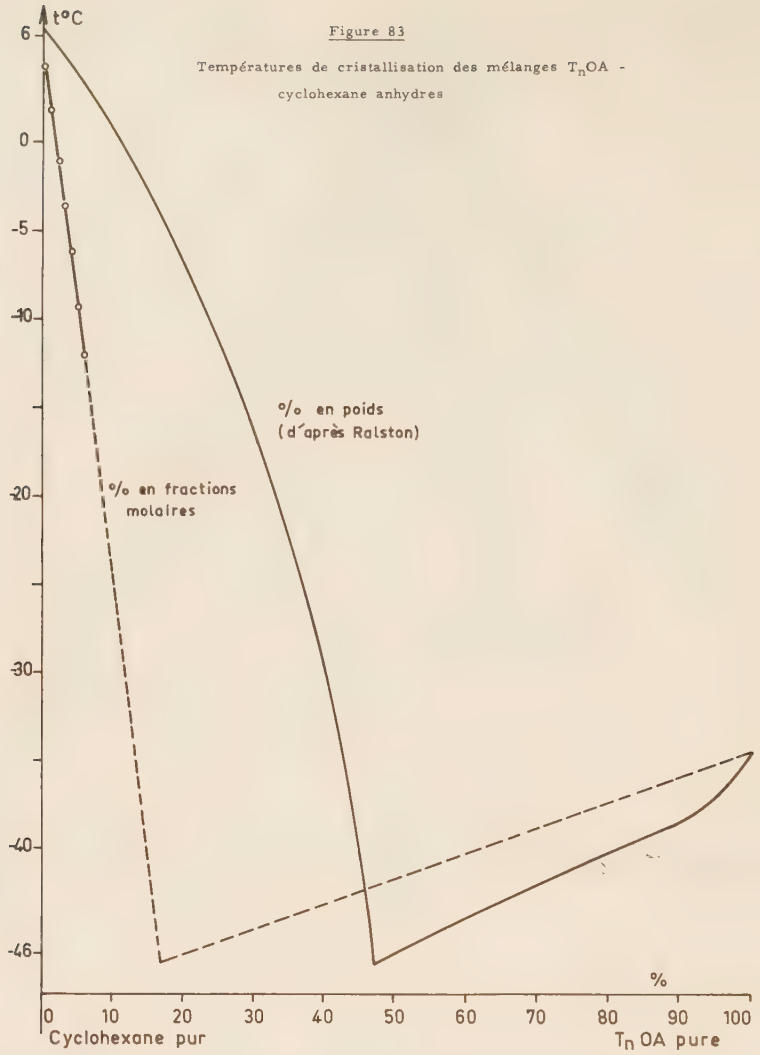


Figure 84

Températures de cristallisation des mélanges T_nOAHCl cyclohexane anhydres

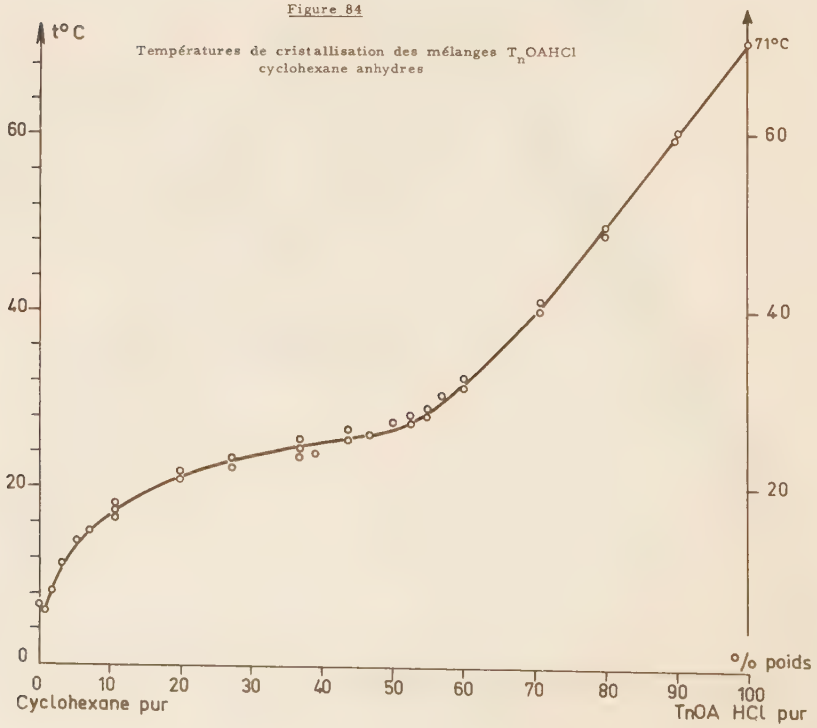
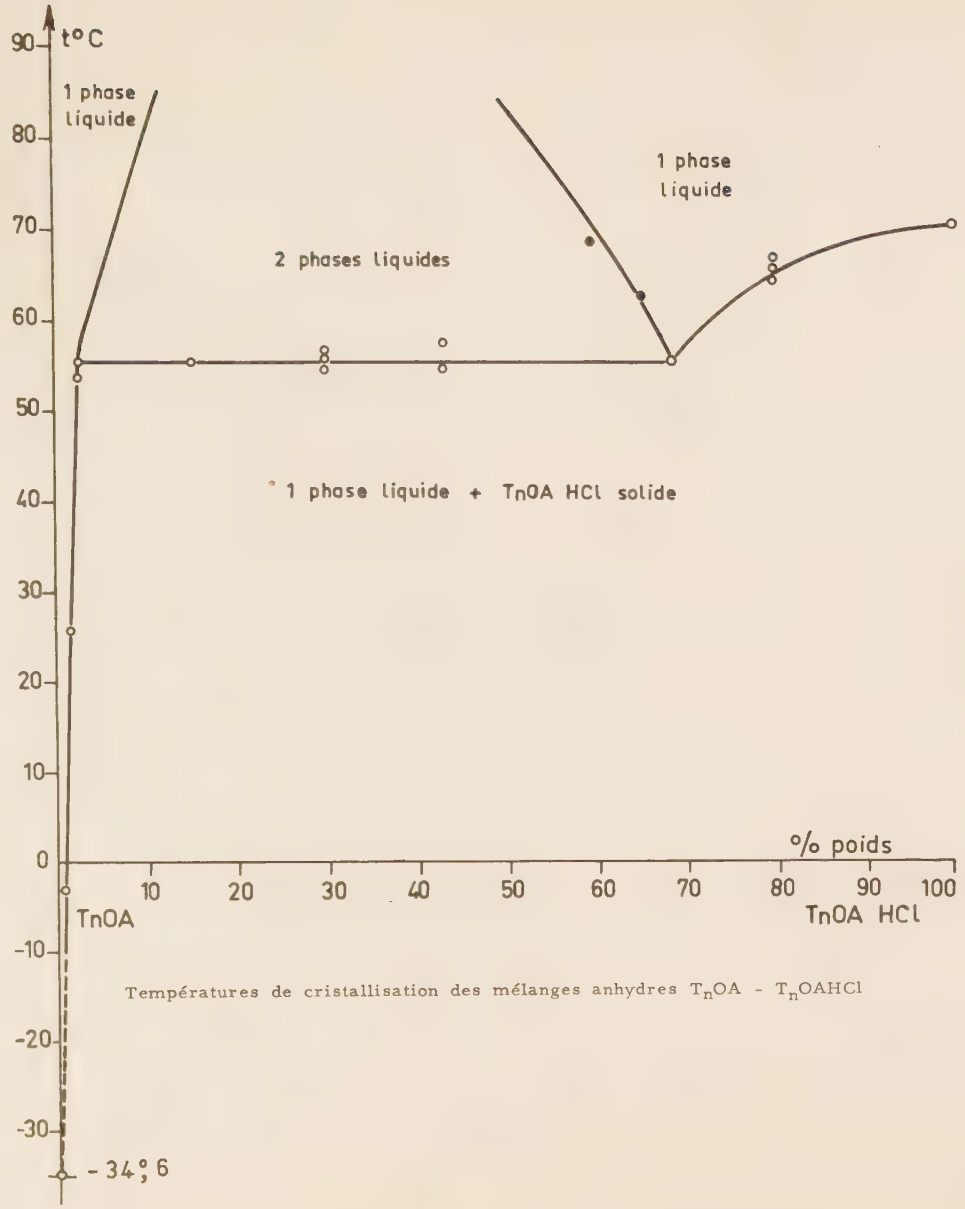
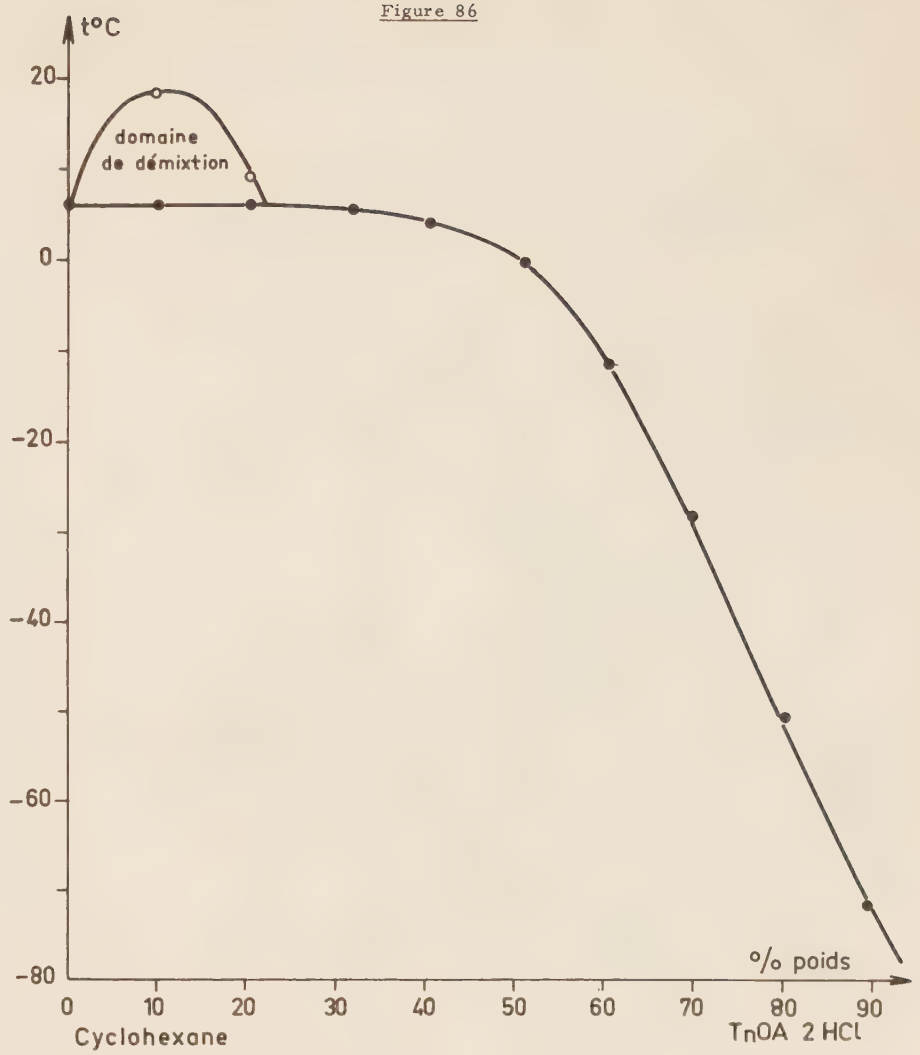


Figure 85



Températures de cristallisation des mélanges anhydres T_nOA - T_nOAHCl

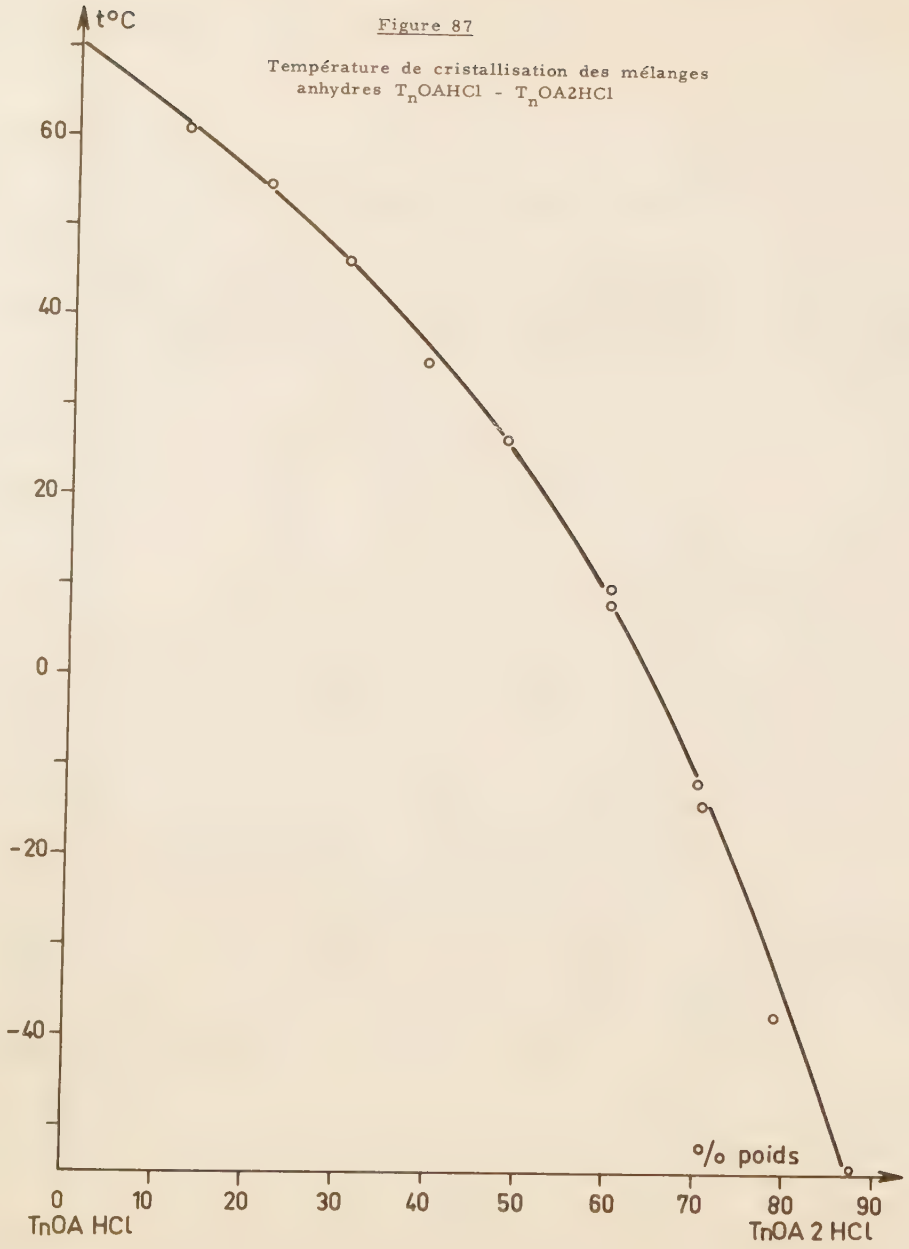
Figure 86



Températures de cristallisation des mélanges cyclohexane - $T_nOA2HCl$ anhydres.
(% en poids)

Figure 87

Température de cristallisation des mélanges anhydres T_nOAHCl - $T_nOA2HCl$



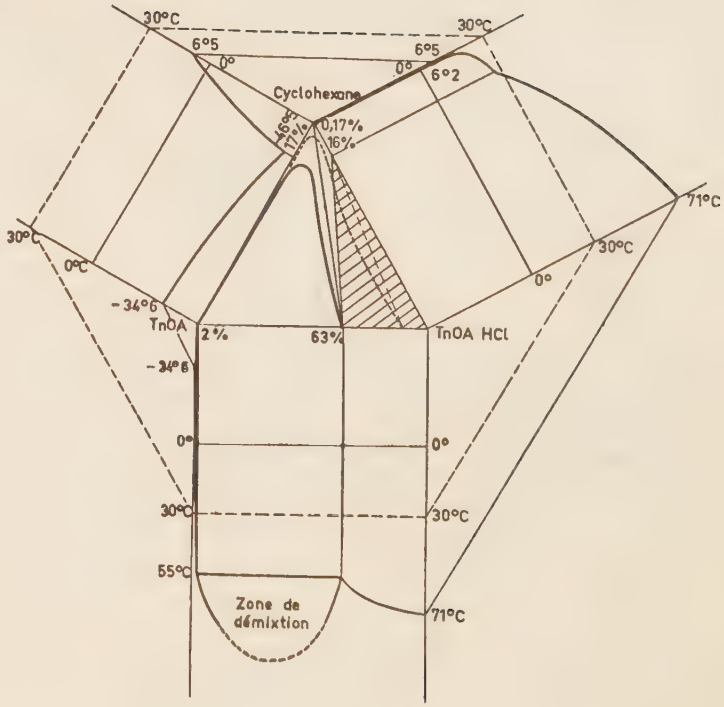


Fig.88 – Correspondance entre la zone de démixtion à 30°C du système TnOA-Cyclohexane – HCl $r<1$ et les diagrammes de cristallisation

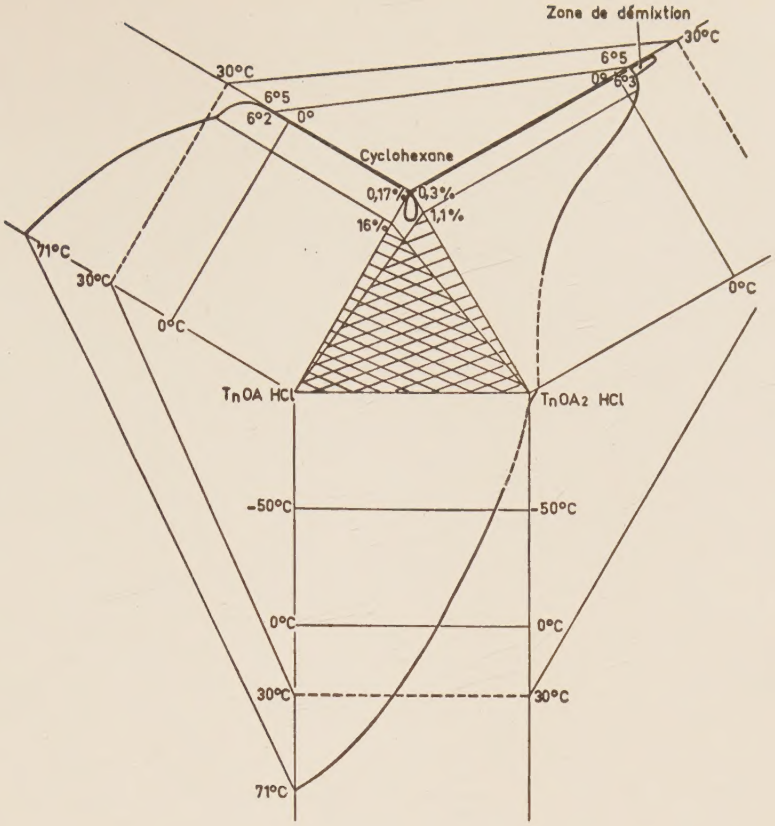


Fig. 89 – Correspondance entre la zone de démixtion à 30°C du système TnOA – Cyclohexane – HCl $r \geq 1$ et les diagrammes de cristallisation

Figure 90

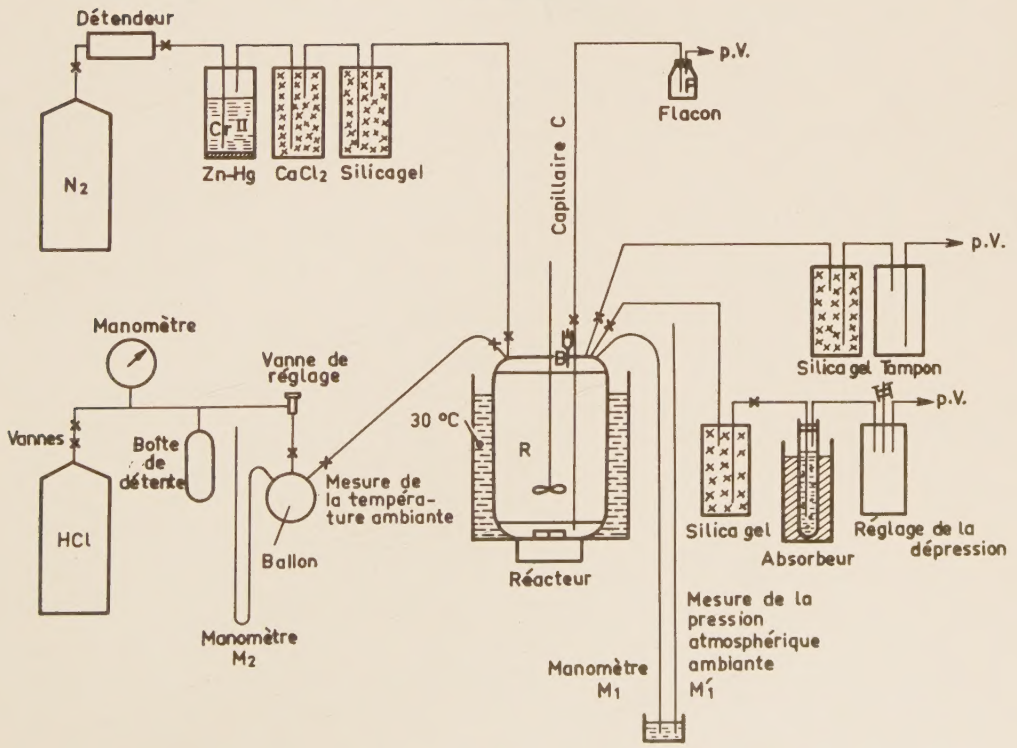


Schéma de l'appareillage utilisé pour les extractions liquide-gaz

Vu et approuvé

PARIS, le 17 janvier 1974

Le Président de l'Université de PARIS VI